

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir le diplôme de
DOCTEUR DE SPECIALITE DE CINETIQUE CHIMIQUE

par

Jean-Claude BAILLY
Licencié ès Sciences
Ingénieur Chimiste de l'Université de Lyon

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SURFACES D'OXYDES METALLIQUES PAR
LA METHODE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE D'OXYGENE.
ETUDE DE L'OXYDE DE NICKEL A GRANDE SURFACE SPECIFIQUE

Soutenue le 22 Février 1966 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

J. RAVOIRE

Examineurs

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir le diplôme de
DOCTEUR DE SPECIALITE DE CINETIQUE CHIMIQUE

par

Jean-Claude BAILLY
Licencié ès Sciences
Ingénieur Chimiste de l'Université de Lyon

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SURFACES D'OXYDES METALLIQUES PAR
LA METHODE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE D'OXYGENE.
ETUDE DE L'OXYDE DE NICKEL A GRANDE SURFACE SPECIFIQUE

Soutenue le 22 Février 1966 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

J. RAVOIRE

Examineurs



UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, CAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZEN, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie-industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.

Professeurs sans Chaire

MM. PERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale SPCN
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mle ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DEVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. ROUX

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE, notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches.

Nous remercions Messieurs TRAMBOUZE et RAVOIRE qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique ; nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à Messieurs ROTH et DIRIAN pour l'intérêt qu'ils nous ont témoigné au cours de nos travaux.

Les analyses délicates exigées par ce travail ont été faites avec le plus grand soin au spectromètre de masse par Mademoiselle BLANCHOZ sous la direction de Monsieur DUCARME.

Nous ne saurions oublier les nombreuses et utiles discussions que nous avons eues avec Monsieur GRAVELLE.

Nous adressons nos remerciements à tous ceux qui nous ont apporté leur concours ; que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0039

INTRODUCTION

Les oxydes métalliques sont souvent utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation.

L'une des conclusions les plus intéressantes issue des travaux sur les réactions de catalyse hétérogène est le fait que ces réactions se font presque toujours par un mécanisme impliquant une adsorption dissociante d'un réactif au moins. Diverses théories de la chimisorption et de la catalyse basées sur le facteur électronique (nature électronique des forces actives en chimisorption, transfert électronique entre le solide et l'adsorbant, etc...) traitent la surface du catalyseur comme une structure rigide, d'énergie uniforme, sans mobilité des atomes ou ions superficiels aux températures des réactions catalytiques. ^(1,2)

Dans le cas de réactions simples sur des surfaces métalliques, le facteur électronique a permis de relier la structure et l'activité du catalyseur ⁽¹⁾. Par contre il n'a pas été possible d'obtenir de confirmation systématique et générale de l'intervention du facteur électronique dans le cas des oxydes métalliques ⁽²⁾. Ceci peut s'expliquer entre autres par le fait que les théories proposées négligent le rôle que l'oxygène superficiel du réseau de l'oxyde solide peut jouer au cours de la réaction catalytique impliquant de l'oxygène en phase gazeuse.

Une étude détaillée de l'interaction entre la surface et les gaz chimisorbés a été faite par Garner et son école ⁽³⁾ qui ont étudié les vitesses, les chaleurs d'adsorption et de désorption, les variations de conductivité intervenant au cours de l'adsorption de O_2 , CO, CO_2 sur des oxydes tels que Cu_2O , ZnO , MnO . Ces auteurs ont montré que sur certains oxydes des métaux de transition la réaction d'oxydation de CO fait intervenir l'oxygène du solide, la surface de celui-ci étant alternativement réduite par CO et oxydée par l'oxygène adsorbé. C'est ainsi que dès la température ambiante Cu_2O montre une grande mobilité des ions oxygène superficiels.

Le but des recherches entreprises dans le présent travail est l'étude de la labilité de la surface d'un oxyde métallique, l'oxyde de nickel. La méthode utilisée est celle de l'échange isotopique de l'oxygène enrichi en isotope 18, entre une phase solide NiO et une phase gazeuse.

Cette étude doit permettre de définir la mobilité des ions oxygène situés en surface du cristal de NiO, de mettre en évidence l'homogénéité ou l'inhomogénéité de la surface, d'obtenir des renseignements sur les énergies de liaison des ions oxygène superficiels de l'oxyde utilisé.

Le premier travail démontrant la mobilité superficielle de l'oxygène d'oxydes solides à l'aide de l'isotope 18 de l'oxygène, est celui de Morita et Titani ⁽⁴⁾, datant de 1938. Ces auteurs ont montré que, d'une part, l'oxygène superficiel de certains oxydes s'échange réellement soit avec de l'oxygène gazeux soit avec de la vapeur d'eau et que d'autre part l'échange d'oxygène entre l'oxygène gazeux et la vapeur d'eau est catalysé par ces mêmes oxydes. Les résultats obtenus étaient seulement qualitatifs et il n'a pas été possible d'étudier la réaction d'échange avec la couche superficielle de l'oxyde, exclusivement. Les mêmes remarques concernent les travaux d'Allen et Leuder ⁽⁵⁾ ainsi que les travaux de certains chercheurs soviétiques ⁽⁶⁾.

L'oxygène 18 a été souvent utilisé par des auteurs tels que Keier ⁽⁷⁾, Klier ⁽⁸⁾, Winter ⁽⁹⁾, Boreskov ⁽¹⁰⁾ etc... pour étudier l'échange isotopique de cet élément sur divers oxydes métalliques, et l'oxyde de nickel a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Mme Keier ⁽¹¹⁾ utilise un oxyde de nickel obtenu par décomposition du carbonate à 900°C. Winter décompose le carbonate à 850°C ou le nitrate à 650°C. Les oxydes ainsi obtenus sont fortement frittés, possèdent une faible surface spécifique et un excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie. L'oxyde utilisé par Boreskov ⁽¹²⁾ a une surface spécifique de 8 m²/g seulement. Par contre Klier utilisant un oxyde stoechiométrique de grande surface spécifique (100 m²/g) obtenu par décomposition de l'hydroxyde de nickel selon la méthode de Teichner ⁽¹³⁾, étudie les réactions d'échange de l'oxygène entre CO gazeux, CO₂ gazeux et l'oxyde de nickel.

A notre connaissance l'étude de la réaction d'échange de l'oxygène gazeux avec ce même oxyde de nickel, de grande surface spécifique, n'a pas encore été faite. Aussi il nous a semblé intéressant d'entreprendre un tel travail. Il est même possible d'espérer obtenir quelques renseignements supplémentaires concernant le mécanisme de certaines réactions d'oxydation, telles que la réaction d'oxydation de CO dont le NiO est un catalyseur très actif.

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène moléculaire, dite réaction d'échange homomoléculaire selon l'équation :



sans participation de l'oxygène du solide ne sera pas étudiée. Son importance pour l'étude du mécanisme des réactions d'oxydation en catalyse hétérogène ne doit cependant pas être négligée, des renseignements sur la nature des espèces chimisorbées pouvant être obtenus. Cette réaction a été peu étudiée jusqu'à

maintenant vraisemblablement à cause des difficultés rencontrées pour obtenir de l'oxygène gazeux avec une forte teneur en isotope 18. Les premiers résultats publiés datent de 1954 et sont dus à Winter (¹⁴). Des chercheurs soviétiques se sont également intéressés à cette réaction (¹⁵).

La réaction d'échange isotopique hétéromoléculaire intervenant à des températures plus élevées que la réaction d'échange homomoléculaire, l'influence de cette dernière pour la détermination des teneurs isotopiques de la phase gazeuse en cours de réaction a été éliminée en utilisant de l'oxygène gazeux contenant des molécules $^{18}\text{O}_2$ en proportions négligeables, les molécules isotopiques étant principalement ^{16}O ^{18}O .

Des résultats généraux concernant l'étude de ces deux réactions d'échange homo et hétéromoléculaires sur divers oxydes métalliques ont été publiés par Winter (¹⁶) et Boreskov (¹⁷).

CHAPITRE I

Interprétation mathématique de la cinétique de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène gazeux avec les ions oxygène de NiO.

I. GENERALITES SUR LA REACTION D'ECHANGE

L'étude de la réaction d'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et l'oxygène réticulaire de NiO a été faite en utilisant de l'oxygène gazeux enrichi en isotope 18, l'oxyde de nickel contenant principalement ^{16}O .

Différents processus peuvent déterminer la vitesse d'une réaction intervenant à la surface d'un catalyseur solide, le processus le plus lent imposant sa vitesse. Ainsi est-il possible de citer :

- la diffusion des réactifs vers la surface solide ou à partir de celle-ci, qu'il s'agisse d'une diffusion moléculaire, dans le réseau, ou d'une migration superficielle des espèces adsorbées.

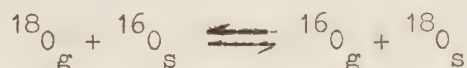
- l'adsorption des réactifs.

- la réaction proprement dite.

- la désorption des produits de la réaction.

Des relations mathématiques sont établies au cours de ce chapitre, en fonction du processus imposant sa vitesse.

La réaction d'échange peut être représentée par l'équilibre suivant :



O_s et O_g représentent les espèces réagissantes du solide et du gaz respectivement. Dans le cas particulier de l'oxyde de nickel, la réaction d'échange sera représentée par :



II. ORDRE DE LA REACTION D'ECHANGE

Mc Kay (18) a montré de façon théorique que toute réaction d'échange de ce type est une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration en isotope, qui est ici ^{18}O , à condition que cette concentration soit faible.

$$\text{Posons } k_e = \frac{a+b}{ab} \cdot k \cdot f(a) \cdot \varphi(b)$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_e (\alpha - \alpha_\infty)$$

Cette équation générale s'applique à toute réaction d'échange isotopique au cours de laquelle l'oxygène gazeux s'échange avec l'oxygène du réseau d'un oxyde. Son intégration conduit à la relation :

$$\text{Log } (\alpha - \alpha_\infty) = -k_e t + \text{Log } (\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

α_0 représente la concentration initiale en atomes ^{18}O .

En portant $\text{Log } (\alpha - \alpha_\infty)$ en fonction du temps on doit obtenir un segment de droite de pente k_e . La réaction d'échange est alors du premier ordre et k_e est la constante expérimentale de vitesse de la réaction d'échange. Sa valeur dépend des quantités relatives d'oxygène gazeux et de NiO puisque ces quantités interviennent dans l'expression de k_e par les termes a et b .

Il est donc nécessaire de faire quelques hypothèses concernant le mécanisme de la réaction afin de mieux connaître la nature de $f(a)$ et de $\varphi(b)$.

III. ETUDE QUALITATIVE DE LA REACTION D'ECHANGE

L'oxygène gazeux contenant l'isotope 18 est mis en présence de Ni^{16}O . Une fraction du gaz s'adsorbe à la surface du solide, participe à l'échange avec les atomes du solide, puis se désorbe et repasse en phase gazeuse. La réaction d'échange se fait nécessairement par l'intermédiaire de la phase adsorbée à la surface du solide. Si l'échange a lieu et si les espèces adsorbées peuvent se désorber, une variation de la teneur en ^{18}O dans la phase gazeuse est observée.

L'étude de la phase adsorbée est intéressante car il est possible que les espèces adsorbées participent à l'échange isotopique sans pouvoir repasser en phase gazeuse.

Il a été vu précédemment que la réaction d'échange est représentée par :



Une première hypothèse qui intervient ici est que O_g représente l'atome d'oxygène chimisorbé à la surface de l'oxyde (chimisorption dissociante), et O_s un ion oxygène de la surface de l'oxyde capable de s'échanger. Aucune hypothèse n'est faite sur la fraction de la surface de l'oxyde participant à la réaction d'échange. Il est vraisemblable que cette fraction dépende de la température.

Si les phénomènes de diffusion gazeuse n'interviennent pas comme étapes à vitesse déterminante ⁽¹⁹⁾, le processus de la réaction d'échange peut-être séparé en trois étapes :

- chimisorption dissociante de l'oxygène.
- échange avec la surface de l'oxyde.
- désorption de l'oxygène.

La notation suivante proposée par Winter et Houghton ⁽²⁰⁾ est utilisée :

- α - concentration atomique en ^{18}O du gaz à tout instant, exprimée en %.
- α_0 - concentration atomique en ^{18}O du gaz au temps zéro, exprimée en %.
- α_∞ - concentration atomique en ^{18}O du gaz à l'équilibre, exprimée en %.
- β - concentration atomique en ^{18}O de la fraction de surface du solide participant à l'échange, à tout instant, exprimé en %.
- β_0 - concentration atomique en ^{18}O du solide au temps zéro exprimée en %. (elle correspond vraisemblablement à la teneur naturelle en isotope 18).
- β_∞ - concentration atomique en ^{18}O du solide à l'équilibre.
- n_s - nombre d'ions oxygène de la surface du solide qui se sont échangés au cours de la réaction. Ce nombre est rapporté au gramme d'oxyde.
- n_g - nombre total d'atomes d'oxygène provenant du gaz dans le système réactionnel. Ce nombre comprend les atomes de la phase gazeuse plus ceux de la phase adsorbée.
- t - temps exprimé en heures.
- C_g - concentration atomique en oxygène à la surface de l'oxyde. C'est le nombre d'atomes adsorbés par gramme d'oxyde.
- C'_g - concentration de l'espèce moléculaire $^{16}O^{18}O$ à la surface de l'oxyde. C'est le nombre de molécules adsorbées par gramme d'oxyde.
- w - poids de l'échantillon d'oxyde de nickel utilisé.

IV. LA VITESSE MESUREE EST CELLE DE LA REACTION D'ECHANGE



Les indices g se rapportent aux espèces adsorbées à la surface du solide. Si v_1 est la vitesse de la réaction directe et v_{-1} la vitesse de la réaction inverse :

$$v_1 = k_1 [^{18}\text{O}_g] [^{16}\text{O}_s] ; v_{-1} = k_{-1} [^{16}\text{O}_g] [^{18}\text{O}_s]$$

Il faut exprimer $[^{18}\text{O}_g]$, $[^{16}\text{O}_s]$, $[^{18}\text{O}_s]$, $[^{16}\text{O}_g]$ en fonction de α , β , C_g , n_s . La vitesse globale de la réaction d'échange est :

$$v = v_1 - v_{-1}$$

Il a été indiqué que la vitesse v de la réaction exprimée sous forme du nombre d'atomes participant à l'échange dans le système réactionnel par unité de temps, s'écrit :

$$v = -n_g \frac{d\alpha}{dt} = n_g k_e (\alpha - \alpha_\infty) \quad [1]$$

Le calcul conduit aux expressions suivantes :

$$[^{18}\text{O}_g] = \alpha \cdot f(C_g) ; [^{16}\text{O}_s] = w \cdot \varphi(n_s) (1-\beta) ; [^{16}\text{O}_g] = f(C_g) \cdot (1-\alpha) ;$$

$$[^{18}\text{O}_s] = w \cdot \varphi(n_s) \cdot \beta$$

f et φ sont des fonctions de C_g et n_s .

$$v_1 = k_1 \cdot w \cdot \alpha (1-\beta) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

$$v_{-1} = k_{-1} w \cdot \beta (1-\alpha) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

En supposant $k_1 = k_{-1}$

$$v = -n_g \frac{d\alpha}{dt} = k_1 \cdot (\alpha-\beta) \cdot w \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s) \quad [2]$$

A chaque instant la quantité d'oxygène 18 disparaissant de la phase gazeuse apparaît dans le solide suivant la relation :

$$(\alpha_0 - \alpha) n_g = w n_s (\beta - \beta_0)$$

Lorsque l'équilibre est atteint à la fin de la réaction d'échange :

$$(\alpha_0 - \alpha_\infty) n_g = w \cdot n_s (\beta_\infty - \beta_0)$$

Puisque nous avons supposé $k_1 = k_{-1}$ il vient $\alpha_\infty = \beta_\infty$. Il est alors possible d'écrire :

$$(\alpha_0 - \alpha_\infty) n_g = w \cdot n_s (\alpha_\infty - \beta_0) \quad ; \quad [3]$$

Par combinaison des relations [1] et [2] il vient :

$$n_g \cdot k_e \cdot (\alpha - \alpha_\infty) = k_1 \cdot w \cdot (\alpha - \beta) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

Ce qui s'écrit pour le début de la réaction :

$$n_g \cdot k_e \cdot (\alpha_0 - \alpha_\infty) = k_1 \cdot w \cdot (\alpha_0 - \beta_0) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s) \quad [4]$$

Après multiplication de la relation [3] par k_e et combinaison avec la relation [4], on obtient :

$$k_o = \frac{k_1 f(C_g) \cdot \varphi(n_s)}{n_s} = k_e \frac{\alpha_\infty - \beta_0}{\alpha_0 - \beta_0} \quad [5]$$

La relation [5] est générale, la nature des fonctions f et φ n'ayant pas été définie.

k_o est indépendant de la quantité d'oxyde utilisée et ne dépend pas de la pression totale en oxygène sous réserve que C_g soit indépendant de cette pression (oxyde saturé en oxygène adsorbé).

En supposant que la teneur initiale en ^{18}O à la surface du solide est identique à la teneur naturelle de cet isotope, α_0 et β_∞ étant exprimés en %, $\beta_0 = 0,2$

$$k_o = k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_0 - 0,2}$$

Si on admet que $f(C_g) = C_g$ et $\varphi(n_s) = n_s$

$$\text{alors : } k_o = k_1 C_g = k_e \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_0 - 0,2}$$

Calcul de n_s :

Le nombre d'ions oxygène qui s'échange par gramme d'oxyde est obtenu à partir de la relation [3].

$$n_s = \frac{n_g}{w} \cdot \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_\infty - 0,2} \quad [6]$$

Le nombre total n_g d'atomes d'oxygène dans le gaz introduit est calculé à partir du volume V_o d'oxygène contenu dans le réacteur, ramené aux conditions T.P.N.

$$n_g = 2 \cdot \frac{V_o}{22400} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$$

V_o en cm^3

et
$$V_o = \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273+t^o} \cdot V_s$$

P pression d'introduction du gaz.

t^o température centigrade de l'expérience.

V_s volume du réacteur.

Il n'est pas possible d'indiquer si n_s représente toute la surface ou seulement une partie de celle-ci. Cependant n_s peut-être considéré comme représentatif de la fraction de surface participant à l'échange sous certaines conditions expérimentales et peut être utilisé pour déterminer l'influence de la température sur la fraction de la surface réagissante. n_s doit être proportionnel au nombre de centres actifs de la réaction d'échange.

V. LA VITESSE MESUREE EST CELLE DU TRANSFERT ELECTRONIQUE

Pour que l'échange se fasse il faut que des électrons appartenant aux ions oxygène du solide puissent être capturés par des atomes d'oxygène.

La vitesse du transfert électronique doit être proportionnelle à une certaine puissance de la concentration en O_2 chimisorbé à la surface, et indépendante du nombre n_s d'ions oxygène du solide participant à l'échange de sorte que :

$$f(C_g) = k (C_g)^n \text{ et } \varphi(n_s) = 1$$

$$k_o = \frac{k_2 (C_g)^n}{n_s} = k_e \cdot \frac{\alpha_{\infty} - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o}$$

de sorte que :

$$k_o \cdot n_s = k_2 (C_g)^n = n_s \cdot k_e \cdot \frac{\alpha_{\infty} - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o} \quad [7]$$

En supposant C_g indépendant de la pression totale en oxygène, le produit $k_o \cdot n_s$ peut être utilisé comme une constante de vitesse analogue à k_o . Il est évidemment opportun d'utiliser $k_o \cdot n_s$ à la place de k_o dans le cas où n_s varie avec la température.

VI. LA VITESSE MESURÉE EST CELLE DE LA DESORPTION DE L'OXYGÈNE

Les lois cinétiques de la désorption sont mal connues. Il semble établi à partir des travaux de Garner ⁽²¹⁾ et de Goodeve ⁽²²⁾, que la cinétique soit du second ordre. Elle dépend alors de la vitesse de recombinaison des atomes à la surface de l'oxyde :



Dans ces conditions, la vitesse de désorption exprimée en atomes par unité de temps s'écrit :

$$v = k w (C_g)^2$$

De façon plus générale, si la désorption dépend de la concentration en atomes chimisorbés à la puissance n :

$$v = k_3 \cdot w \cdot (C_g)^n \quad k_3 \text{ constante de vitesse}$$

Il est possible d'écrire :

$$n_g \cdot k_e \cdot (\alpha - \alpha_{\infty}) = k_3 \cdot w \cdot (C_g)^n \quad [8]$$

Par combinaison des relations [3] et [8] on a :

$$k_3 (C_g)^n = n_s \cdot k_e \cdot (\alpha_{\infty} - \beta_o)$$

En divisant par le terme constant $\alpha_o - \beta_o$:

$$\frac{k_3}{\alpha_o - \beta_o} \cdot (C_g)^n = n_s \cdot k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o}$$

Posons $k'_3 = \frac{k_3}{\alpha_o - \beta_o}$ et comparons avec la relation [5] :

$$k'_3 (C_g)^n = n_s k_o = n_s \cdot k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o} \quad [9]$$

La relation [9] est identique à la relation [7]. Il n'est donc pas possible de discriminer ces deux étapes à l'aide des données cinétiques.

VII. LA VITESSE MESUREE EST CELLE DE LA DISSOCIATION DE L'OXYGENE

La dissociation de la molécule d'O₂ en atomes est représentée par :



La vitesse de formation des atomes doit dépendre de la concentration en oxygène moléculaire à la surface de l'oxyde, à une certaine puissance n :

$$v = k_4 \cdot w \cdot (C'_g)^n$$

On obtient alors comme pour le cas précédent la relation :

$$k'_4 (C'_g)^n = k_o n_s = k_e \cdot n_s \cdot \frac{\alpha_\infty - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o} \quad [10]$$

relation semblable aux précédentes.

VIII. LA VITESSE MESUREE EST CELLE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE

On admettra avec Winter ⁽²³⁾ la relation suivante :

$$v = k_5 (C_\infty - C_g) \cdot p_{O_2} \quad \text{expression dans laquelle}$$

C_∞ représente le nombre total de sites actifs dans l'adsorption. Comme précédemment on peut écrire :

$$k'_5 (C_\infty - C_g) p_{O_2} = k_o n_s = n_s \cdot k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o} \quad [11]$$

Dans ce cas $k_o n_s$ est une fonction de la pression totale en oxygène. Si la pression double, la valeur de $k_o n_s$ doit être deux fois plus grande, ($C_\infty - C_g$) ne variant probablement pas avec la pression.

IX. RESUME DES RELATIONS MATHÉMATIQUES

Il a été montré dans ce chapitre que la vitesse de la réaction d'échange devait être du premier ordre par rapport à la concentration en oxygène 18. Il a été possible d'établir des équations permettant de calculer cette vitesse en fonction des mécanismes possibles. Les phénomènes de diffusion gazeuse comme processus à vitesse la plus lente ont été éliminés.

$$k_o \text{ est obtenu par la relation : } k_o = k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_o - 0,2} \quad [5]$$

k_o caractérise la réaction d'échange.

$$k_o n_s \text{ est obtenu par la relation : } k_o n_s = n_s \cdot k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_o - 0,2} \quad [7]$$

$k_o n_s$ caractérise aussi bien l'adsorption, que la dissociation, que le transfert électronique, ou la désorption de l'oxygène.

$$n_s \text{ est obtenu par la relation : } n_s = \frac{n_g}{w} \cdot \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_\infty - 0,2} \quad [6]$$

n_s représente le nombre d'atomes de la surface de l'oxyde participant à la réaction d'échange.

Un choix entre les différents mécanismes proposés n'est pas possible par l'application directe de ces relations aux résultats expérimentaux, puisque des relations semblables traduisent divers mécanismes. L'étude de la réaction d'échange isotopique seule, entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène de NiO, est donc insuffisante pour mettre en évidence un mécanisme et pour déterminer l'étape la plus lente du processus conduisant à l'échange.

Cette étude doit être complétée par celle des mesures d'adsorption et de désorption de l'oxygène aux températures envisagées pour la réaction d'échange isotopique et par celle de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène sur le même oxyde de nickel.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. APPAREILLAGE

Un dispositif expérimental a été construit permettant d'une part d'obtenir un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mm Hg nécessaire à l'élaboration de l'oxyde de nickel et d'autre part de préparer un mélange isotopique de l'oxygène gazeux par électrolyse d'une eau enrichie en isotopes 17 et 18 de l'oxygène.

Un dispositif spécial de récupération des gaz (trompe à chute) a été prévu.

L'appareillage est représenté sur les figures 1 et 2.

Dispositif d'obtention du vide et de mesure des basses pressions

C'est un dispositif de type classique. Il comporte une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide. Il est commun aux deux circuits permettant de préparer l'oxyde solide d'une part et l'oxygène gazeux d'autre part.

Une jauge McLeod permet de mesurer les pressions entre 1 et 10^{-4} mm Hg. La mesure précise des pressions les plus faibles (10^{-6} mm Hg) est effectuée à l'aide d'une jauge à ionisation type Heraeus. Des manomètres à contact assurent la sécurité en cas de refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion ou d'une fuite dans l'appareil.

Dispositif de préparation et de stockage de l'oxygène

Le mélange isotopique d'oxygène gazeux est préparé par électrolyse d'une eau contenant $^{17}\text{O} \% = 0,1$, $^{18}\text{O} \% = 1,5$. La cellule d'électrolyse (fig. 3) est à électrodes de nickel. Une cloche en verre sépare les compartiments anodique et cathodique. Un intervalle de 2 mm est maintenu entre le fond de la cellule et l'extrémité inférieure de la cloche. L'hydrogène se dégageant dans le compartiment cathodique n'est pas récupéré. Un serpentin placé au-dessus du compartiment anodique permet à l'oxygène de se décharger des gouttelettes d'eau qu'il entraîne en quittant la cellule d'électrolyse. Le phénomène d'électrolyse dégageant de la chaleur, il est nécessaire d'établir autour de la cellule un circuit de refroidissement à eau.

Une valve de Fugassi permet de régulariser le débit d'oxygène.

Le gaz est ensuite envoyé sur de l'amiant palladiée, portée à 200°C , préalablement dégazée par chauffage sous vide à la même température. La faible quantité

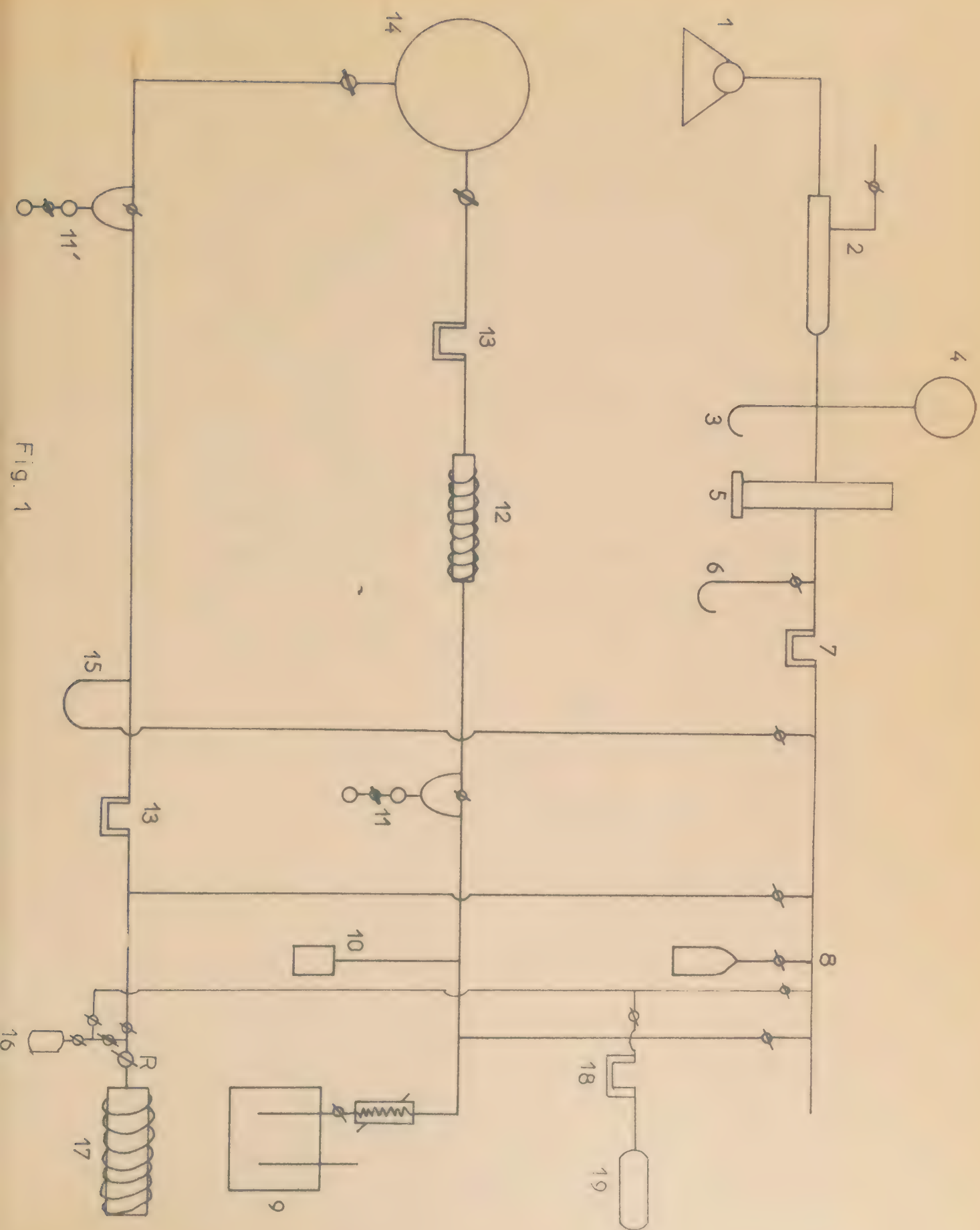


Fig. 1

Légende fig.1

- 1 Pompe à palettes
- 2 Piège à P_2O_5
- 3 Manomètre
- 4 Réserve de vide primaire
- 5 Pompe à diffusion de mercure
- 6 Jauge de McLeod
- 7 Piège à azote liquide
- 8 Jauge à ionisation
- 9 Electrolyseur
- 10 Baromètre
- 11 Valve de Fugassi
- 11' Valve de Fugassi
- 12 Amiante palladiée
- 13 Piège à carboglace
- 14 Réserve de mélange gazeux isotopique
- 15 Manomètre à grosse section
- 16 Ampoule pour prélever un échantillon du mélange isotopique
- 17 Enceinte réactionnelle
- 18 Piège à azote liquide
- 19 Trompe à chute (voir fig.2)

d'hydrogène provenant d'une diffusion du compartiment cathodique vers le compartiment anodique, contenu dans l'oxygène, est ainsi éliminée par combustion. Un piège à carboglace sert à condenser l'eau formée et l'oxygène est stocké dans un ballon de six litres.

Le courant continu nécessaire à l'électrolyse est fourni par une batterie d'accumulateurs alcalins de douze éléments.

Enceinte réactionnelle

L'enceinte réactionnelle entièrement en verre pyrex, cylindrique, d'une longueur de trente centimètres est placée dans un four horizontal de 25 cm de long. Un bouchon rodé en pyrex ferme une extrémité de l'enceinte, l'autre extrémité munie d'un robinet et d'un rodage est ajustée sur le reste de l'appareil. Un thermocouple chromel-alumel pénètre dans le réacteur et se trouve relié au système de régulation de la température. La poudre d'hydroxyde de nickel est placée dans une nacelle. Elle est étalée sur quelques centimètres de longueur dans la zone de température homogène du four. Un ventilateur placé à chaque extrémité de l'enceinte assure le refroidissement des rodages.

La régulation thermique est faite à l'aide du thermocouple par un potentiomètre enregistreur Philips. La température est maintenue constante à 0,5 °C dans le domaine compris entre 200°C et 300°C.

Trompe à chute (fig. 2)

C'est un appareil destiné à la récupération des gaz adsorbés à la surface de l'oxyde de nickel, après réaction. Il comprend essentiellement une pompe à diffusion de mercure. Les gaz entraînés dans un tube capillaire situé sous la pompe se dégagent dans une burette graduée où ils sont recueillis.

La trompe à chute utilisée permet de récupérer les gaz adsorbés sous une pression supérieure à 10^{-5} mm Hg. Elle est mise en marche lorsque la pression gazeuse sur NiO devient inférieure au cm Hg.

II. MATIERES PREMIERES

Oxyde de nickel

La méthode utilisée pour préparer l'hydroxyde de nickel pur fait appel au complexe ammoniacal soluble obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution de nitrate de nickel.

L'hydroxyde de nickel est précipité en chassant l'ammoniac de la solution par entraînement à la vapeur d'eau (¹³a). L'oxyde de nickel jaune clair est ensuite

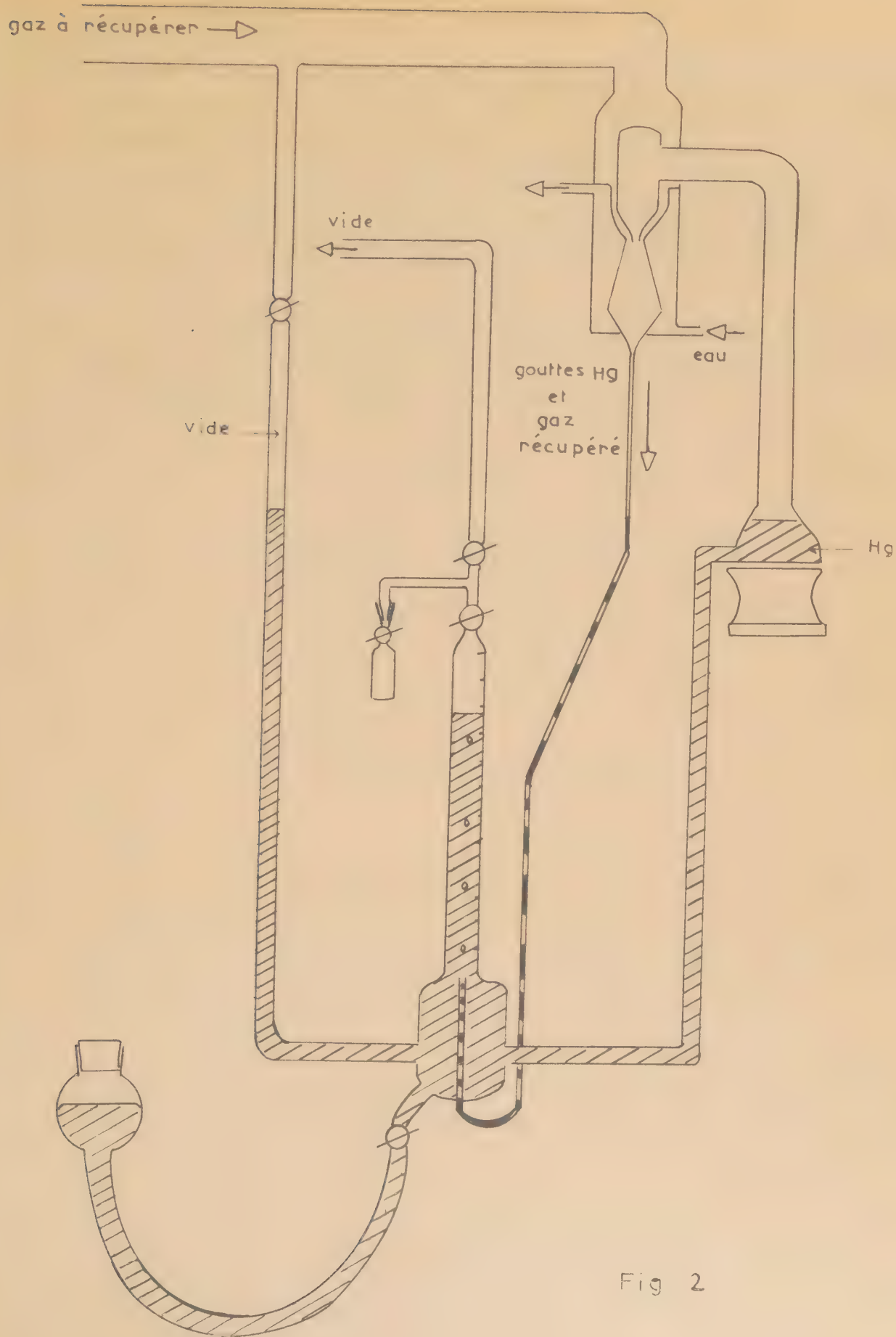


Fig 2

préparé "in situ" par dissociation de l'hydroxyde à 200°C sous la pression de 10^{-6} mm Hg (¹³ b et c). Le solide obtenu au terme de la dissociation thermique possède la composition $\text{NiO} \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O}$ l'hydroxyle résiduel se trouvant à l'intérieur des particules recouvertes d'une croûte d'oxyde de nickel stœchiométrique (²⁴).

L'oxyde ainsi obtenu a une surface spécifique de $140 \text{ m}^2/\text{g}$, mesure faite par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la méthode B.E.T.

Nous avons été amenés à dissocier l'hydroxyde à des températures supérieures à 200°C. La surface spécifique du solide engendré dépend de la température de décomposition de l'hydroxyde (voir tableau n°1).

Tableau n°1

Température de décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Surface spécifique en m^2/g
200°C	140
250°C	156
260°C	158
270°C	160

Oxygène

Le mélange gazeux obtenu par électrolyse d'une solution basique d'eau enrichie en isotopes 17 et 18 de l'oxygène est analysé au spectromètre de masse. Le diagramme obtenu est représenté sur la fig. 4. Les pics correspondent aux masses 32 ($^{16}\text{O}_2$), 33 ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}$), 34 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) mais il n'y a pas de pic correspondant à la masse 36 ($^{18}\text{O}_2$).

Les autres pics figurant sur le diagramme sont dus à des réactions secondaires dans le spectromètre de masse (attaque du filament de la chambre d'ionisation par l'oxygène). Ce sont principalement les pics des masses 28 (CO) et 44 (CO_2).

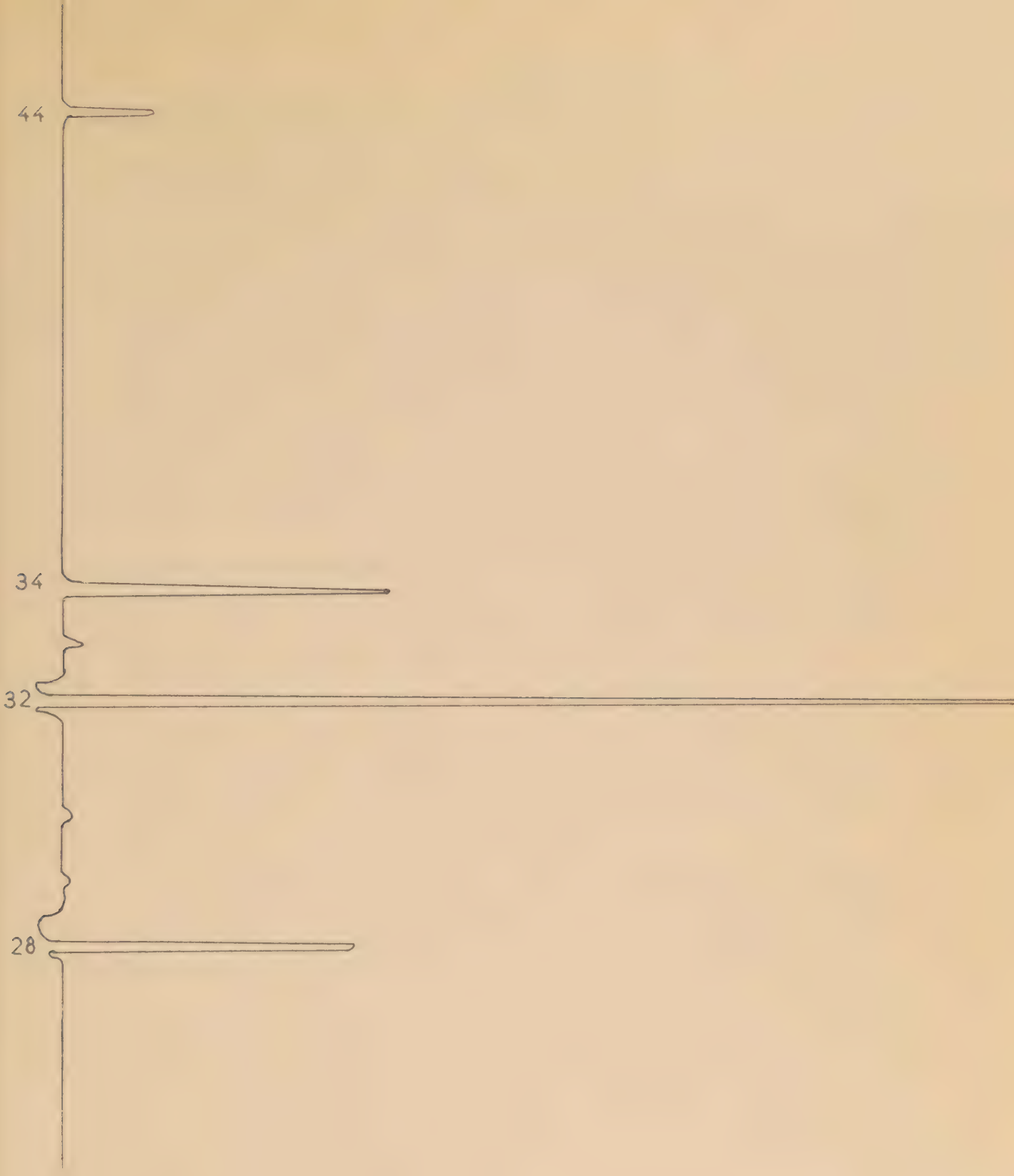


Fig. 4

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction du gaz dans le réacteur

En raison du phénomène d'adsorption de l'oxygène sur NiO, la connaissance de la pression totale d'oxygène sur le solide est affectée d'une certaine indétermination. Il a été montré ⁽²⁵⁾ que NiO fraîchement préparé chimisorbe l'oxygène, l'équilibre d'adsorption sous pression constante étant long à obtenir (24 heures). Par contre 70 % environ de la quantité totale adsorbée est fixée en deux minutes. Ces résultats sont valables pour une adsorption suivie à température ambiante seulement.

Si la réaction d'échange isotopique intervient il n'est pas possible d'atteindre l'équilibre d'adsorption pour une pression donnée, sans entraîner une variation de la teneur en isotopes dans le gaz.

Un procédé consisterait à se placer dans un domaine de température où la réaction d'échange n'intervient pas. L'équilibre d'adsorption établi, le réacteur serait isolé et sa température portée à la température voulue. Le temps de début de réaction serait alors affecté d'une certaine erreur.

La technique suivante est appliquée. L'oxygène est introduit au moyen de la valve de Fugassi 11' (voir fig. 1), sous une certaine pression, dans la partie de l'appareil comprenant le manomètre 15 et le piège à azote 13. Le réacteur isolé, contient l'oxyde de nickel fraîchement préparé. La température du réacteur est amenée à la température de l'expérience.

Le volume compris entre la valve et le réacteur est environ dix fois celui du réacteur. Celui-ci est mis en communication avec cette partie seulement de l'appareil au moyen du robinet R pendant quelques secondes (3 ou 4). Ce temps est suffisant pour obtenir l'équilibre de pression entre le réacteur et le reste de l'appareil. L'adsorption d'oxygène est faible au cours de cette période et le thermocouple du réacteur n'enregistre pas de variation de température supérieure au degré dans le cas d'une réaction suivie à 250°C.

Le robinet R est alors fermé et la lecture des niveaux du mercure dans les branches du manomètre 15, donne la pression totale en oxygène dans le réacteur au temps zéro de la réaction. Le calcul fournit avec une précision satisfaisante la quantité d'oxygène introduit dans le système réactionnel.

La pression gazeuse dans le réacteur diminue en raison de l'adsorption de l'oxygène par l'oxyde de nickel.

Pour mesurer la pression d'équilibre d'adsorption, il suffit de produire une détente dans un volume connu et de mesurer la pression dans ce volume.

Les résultats expérimentaux sont donnés en fonction de la pression d'introduction du gaz oxygène.

Spectrométrie de masse

L'analyse de la phase gazeuse est faite au moyen d'un spectromètre de masse du type Atlas Werke CH4. Deux méthodes étaient envisageables. Celle de l'introduction continue utilisée par Urey et Brandner (²⁶), reprise par Winter (²⁷) et la méthode dite statique consistant à prélever de petits échantillons gazeux en cours de réaction et à les faire analyser ensuite.

Les expériences préliminaires ont montré que la réaction d'échange est lente aux températures envisagées, l'équilibre n'étant atteint qu'au bout de plusieurs jours. Dans ces conditions il n'a pas semblé nécessaire d'immobiliser le spectromètre plusieurs jours consécutifs par l'application de la méthode en continu. Cette méthode présente cependant l'avantage de ne prélever du réacteur que de faibles quantités de gaz au cours de la réaction (Winter travaille avec une fuite capillaire de 10^{-5} g d'oxygène par heure). Dans le cas de réactions rapides (quelques heures pour atteindre l'équilibre) il faut utiliser cette méthode qui permet de travailler avec une pression sensiblement constante.

Le dispositif utilisé pour prélever de petits échantillons gazeux est représenté sur la figure 5. La partie hachurée représente le volume mort (4 cm^3 environ). Afin de ne pas trop diminuer la pression d'oxygène sur NiO au cours de la réaction, trois prélèvements seulement sont faits pour un même échantillon d'oxyde.

Les courbes expérimentales représentant la variation de la teneur en oxygène 18 de la phase gazeuse en fonction du temps sont déterminées à l'aide d'une douzaine de points expérimentaux, ce qui correspond à quatre échantillons d'oxyde. Ceux-ci sont préparés rigoureusement de la même façon et les résultats obtenus semblent satisfaisants.

Un dispositif automatique du spectromètre de masse permet d'avoir directement le rapport des concentrations en isotopes 18 et 16 : $\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}^{16}\text{O}}$. La contribution de l'isotope 17 est négligeable dans le gaz utilisé.

Un calcul rigoureux de la concentration en isotope 18 conduit à établir le rapport $\frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O}}$. Avec le gaz utilisé contenant 3,3 % de molécules $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, ce dernier rapport diffère du précédent de 3 %. Au cours de la réaction la concentration isotopique du gaz varie et les deux rapports ne varient pas dans les mêmes proportions. Cependant pour les calculs la valeur du premier rapport donnée directement par le spectromètre est suffisante. Les résultats ne diffèrent que de 1 % de ceux obtenus par un calcul rigoureux.

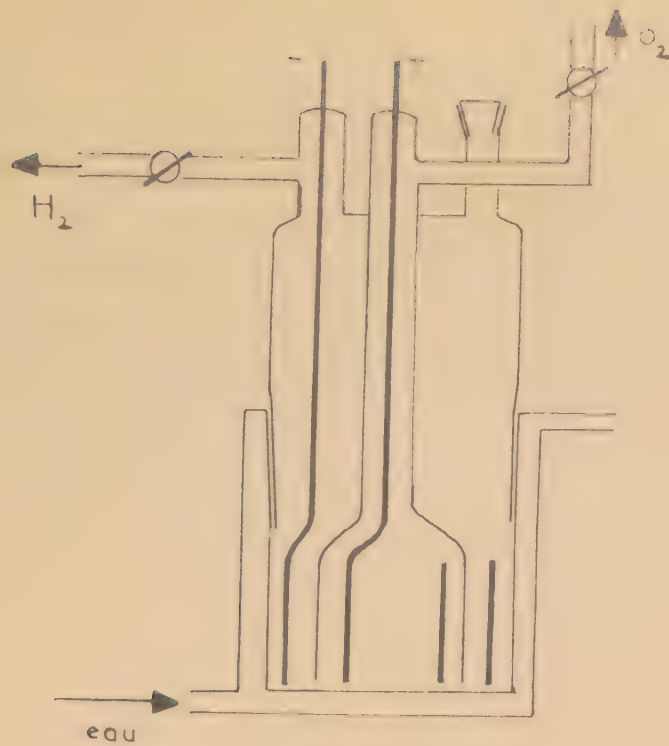


Fig 3

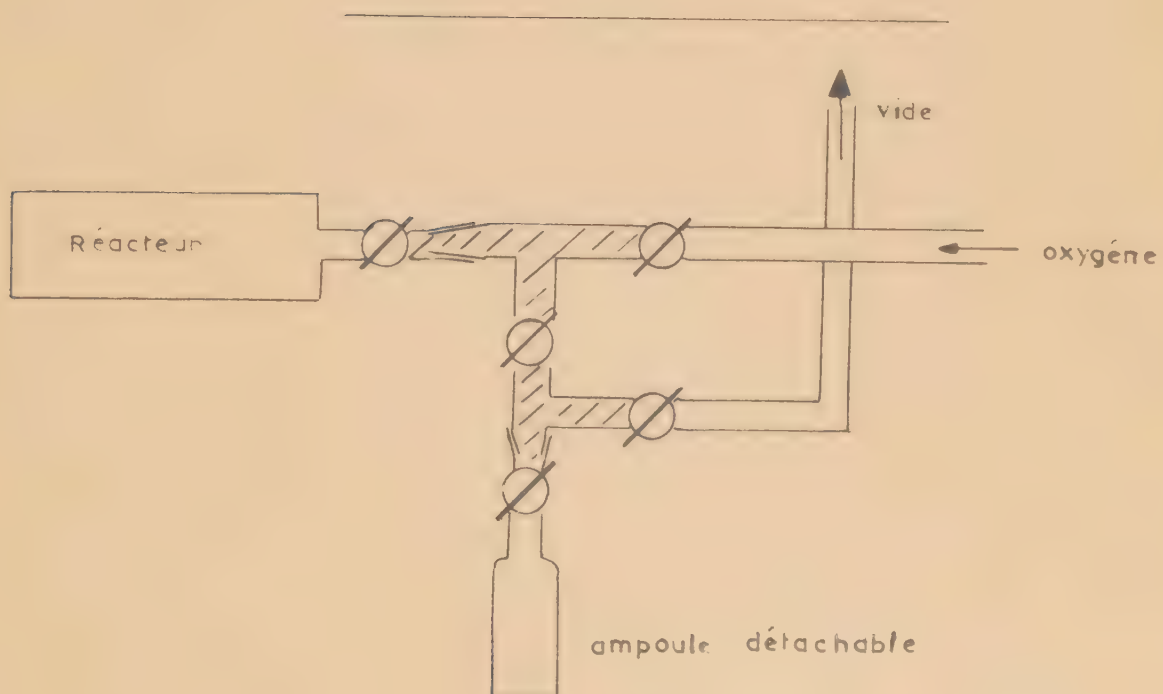


Fig. 5

En raison de certaines fluctuations du spectromètre dues aux circuits électroniques, au filament de la source à ionisation lentement brûlé par l'oxygène etc..., des analyses du même échantillon gazeux faites à des jours différents ne donnent pas exactement les mêmes concentrations isotopiques. Pour éliminer cette cause supplémentaire d'erreur un échantillon du gaz de référence et un échantillon du gaz prélevé en cours de réaction sont analysés chaque fois simultanément.

CHAPITRE III

Etude expérimentale de la réaction d'échange isotopique de l'oxygène gazeux avec les ions oxygène de NiO.

I. EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Au cours des premières expériences nous avons cherché à déterminer

- si l'oxygène gazeux pouvait s'échanger avec NiO et fixé le poids des échantillons d'oxyde nécessaire pour avoir un échange appréciable.
- le domaine de températures dans lequel il fallait se placer pour étudier la cinétique de la réaction d'échange.
- la limite inférieure de température pour laquelle la réaction a lieu.

Des échantillons de 0,25 g de NiO préparés par décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 200°C ont été mis en contact avec l'oxygène sous une pression de 10 cm Hg pendant 24 heures. Le gaz était ensuite analysé au spectromètre de masse. Les premières expériences faites à température ambiante ne montraient aucun appauvrissement de la phase gazeuse en isotope 18. La température du four a été augmentée progressivement jusqu'à 200°C sans mettre en évidence la réaction d'échange.

Une expérience faite à 260°C montre un appauvrissement en isotope 18 de la phase gazeuse. La variation en teneur isotopique du gaz a pu être suivie. La courbe donnant ces variations est représentée sur la figure 6. Elle montre que ^{18}O s'échange réellement avec Ni^{16}O à 260°C. Il est évident que pour suivre l'échange à 260°C, l'hydroxyde de nickel a dû être décomposé en oxyde à la même température.

La concentration en ^{18}O décroît d'abord rapidement (partie AB) et ensuite très lentement (partie BC). La réaction prolongée plusieurs jours ne permet pas d'obtenir un palier horizontal. L'échange rapide le long de AB peut être attribué à une réaction d'échange superficiel avec les ions oxygène de NiO tandis que l'échange le long de BC peut être dû à une réaction d'échange avec les ions situés à l'intérieur de NiO. Cette réaction lente pourrait se produire par un mécanisme de diffusion des oxygènes des couches sous-jacentes de l'oxyde vers la surface.

Pour avoir un échange appréciable sous des pressions gazeuses de quelques cm Hg, dans un réacteur de 150 cm³, il faut prendre des échantillons de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de l'ordre du gramme.

Pour augmenter la vitesse de la réaction il faut élever la température. Nous sommes limités dans cette entreprise par le fait que NiO stoechiométrique est engendré par décomposition de l'hydroxyde à 200°C. A cette température une faible

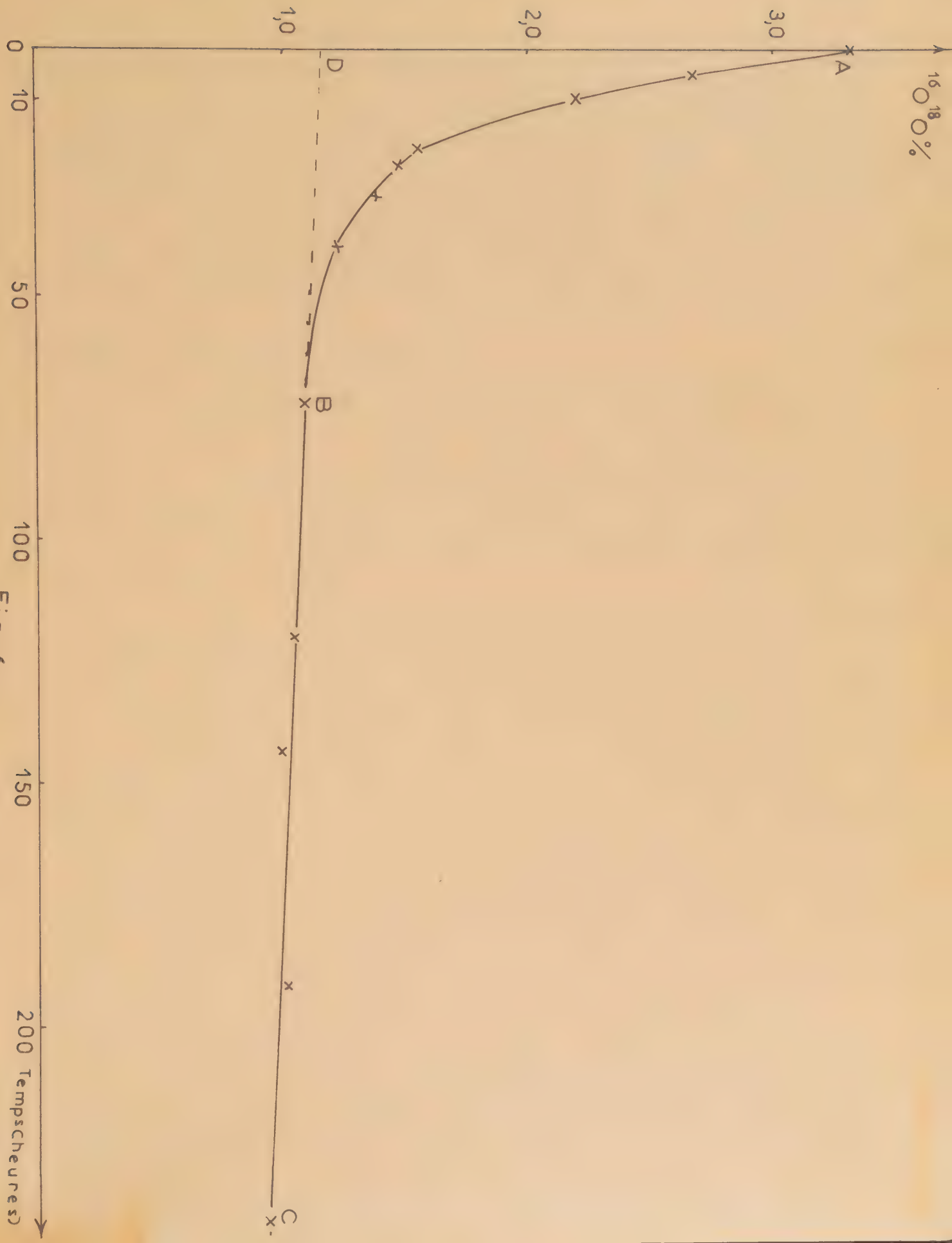


Fig. 6

fraction de surface seulement participe à l'échange, comme il est indiqué plus loin. Aussi a-t-il été nécessaire de préparer NiO à 250°C pour avoir une vitesse et un échange appréciables. Mais à cette température déjà l'oxyde prend une couleur plus foncée et la formation de nickel métallique commence à être possible. L'oxyde de nickel stoechiométrique utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation de CO à température ambiante ⁽²⁸⁾ ou comme catalyseur de la décomposition du protoxyde d'azote ⁽²⁹⁾ est obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 200°C ou 250°C. Pour cette raison la cinétique de la réaction d'échange a été étudiée à 250°C sous différentes pressions, bien que la vitesse soit lente et l'équilibre long à obtenir.

II. CINETIQUE DE LA REACTION D'ECHANGE A 250°C

L'hydroxyde de nickel 1,02g dissocié à 250°C pendant 24 heures sous une pression de 10^{-6} mm Hg perd 16,7 % de son poids.

La surface spécifique de l'oxyde formé, mesurée à l'azote, est de 156 m²/g. L'oxyde a une coloration marron clair au lieu de jaune vert de l'oxyde préparé à 200°C. Au contact de l'oxygène il devient instantanément noir.

La réaction d'échange a été suivie sous des pressions d'oxygène comprises entre 2,4 cm Hg et 20 cm Hg.

Les courbes expérimentales sont obtenues pour une pression donnée en portant la concentration en molécules ¹⁶O ¹⁸O de la phase gazeuse en fonction du temps ($[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_g = f(t)$) (figure 7). C'est une fonction décroissante du temps. Les courbes des figures 6 et 7 montrent clairement que la réaction d'échange comprend deux parties, l'une rapide AB, l'autre lente BC. Le long de BC, la concentration $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_g$ diminue lentement et cette diminution se poursuit probablement jusqu'à ce que tous les oxygènes de NiO soient échangés. Il semble normal d'attribuer l'échange rapide initial à une réaction entre l'oxygène ¹⁸ adsorbé et les ions superficiels les plus actifs de l'oxyde, tandis que l'échange plus lent pourrait résulter d'une réaction avec les portions beaucoup moins actives de la surface de l'oxyde ou d'une diffusion d'ions oxygène des couches sous-jacentes du solide vers la surface où l'échange intervient.

Seul le processus rapide a fait l'objet de calculs. Les résultats montrent qu'il intéresse seulement la surface de l'oxyde à 250°C. Le processus lent n'a pu être étudié de façon semblable en raison même de sa vitesse trop faible.

La réaction AB peut-être assez facilement séparée de la réaction lente BC à 250°C. Dans tous les cas la partie BC des courbes expérimentales montre une légère pente et la détermination de $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_\infty$ pour la première partie de la réaction présente une difficulté. La partie linéaire BC est (fig. 6) extrapolée au temps zéro

(point D), et la valeur prise pour $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_{\infty}$ est la moyenne arithmétique des concentrations aux points D et B. Cette valeur correspond sensiblement à la concentration en molécules $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse lorsque l'équilibre pour le processus AB est atteint.

En portant sur un graphique $\log_{10} [^{16}\text{O}^{18}\text{O}_t - ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{\infty}] = f(t)$ pour une pression donnée (figure 8) un segment de droite est obtenu. La réaction d'échange est donc du premier ordre. A partir de ce graphique est calculée la valeur de la constante expérimentale de vitesse k_e . En effet il a été montré au chapitre I que la réaction d'échange obéissait à l'équation différentielle :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_e (\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

qui intégrée donne $\text{Log} (\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -k_e t + C^{\text{te}}$

Si les concentrations en ^{18}O exprimées en % sont remplacées par les concentrations en $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ exprimées en %

$$\alpha_t - \alpha_{\infty} = \frac{1}{2} (^{16}\text{O}^{18}\text{O}_t - ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{\infty})$$

et $\log_{10} [^{16}\text{O}^{18}\text{O}_t - ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{\infty}] = -k'_e t + C^{\text{te}}$ avec $k_e = 2,30 k'_e$

La lecture du graphique donne la valeur de k'_e d'où les valeurs de k_e et k_0 . Les expressions de n_s et n_g ont été établies au premier chapitre.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau A. Il ressort de ce tableau que pour une température donnée et un domaine de pressions compris entre 2,4 et 20 cm Hg, k_0 et n_s ne dépendent pas de la pression d'oxygène au-dessus l'oxyde de nickel.

Remarque :

La transformée linéaire des courbes cinétiques (fig. 8) coupe l'axe des ordonnées en un point légèrement différent de celui correspondant à la valeur initiale de $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_0$. La valeur de $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_0$ obtenue à partir de ces courbes est toujours inférieure à la valeur expérimentale. Cela s'explique par le fait que la pression varie au cours de la réaction jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Les phénomènes d'adsorption de l'oxygène à 250°C n'ont pas été étudiés sur l'oxyde à grande surface spécifique dans le domaine de pressions envisagé. Il est cependant supposé que la plus grande partie de l'oxygène (environ 75 %) s'adsorbe au cours des toutes premières minutes et que la pression varie ensuite peu pendant les minutes qui suivent (²⁵), (³⁰). Le premier prélèvement est effectué au bout de 30 minutes,

l'équilibre de pression étant alors supposé atteint.

Vitesse initiale de la réaction d'échange

Il a été montré que la vitesse de la réaction d'échange obéit à la relation

$$v = - n_g \frac{d\alpha}{dt} = n_g k_e (\alpha_r - \alpha_{\infty})$$

La vitesse initiale est donnée directement par :

$$v_o = n_g k_e (\alpha_o - \alpha_{\infty}) \quad \alpha \text{ exprimé en atomes } \%$$

qui peut s'écrire : $v_o = n_g \cdot (v_{\text{exp.}})_o$ avec $(v_{\text{exp.}})_o = k_e (\alpha_o - \alpha_{\infty})$

Les valeurs de $(v_{\text{exp.}})_o$ et v_o sont portées dans le tableau A. Les tangentes au point d'abscisse zéro des courbes cinétiques de la figure 7 donnent la valeur de $(\frac{d\alpha}{dt})_o$, vitesse expérimentale initiale de la réaction. Cette vitesse expérimentale dépend de la pression d'oxygène pour une température donnée. Il a été possible de trouver une relation reliant $(v_{\text{exp.}})_o$ et la pression. Elle est de la forme

$$(v_{\text{exp.}})_o = a P^n \text{ où } a \text{ est une constante qui dépend de l'appareillage utilisé}$$

et $n = -1$.

$(v_{\text{exp.}})_o$ est donc inversement proportionnelle à la pression d'oxygène.

Par contre la vitesse initiale v_o de la réaction d'échange pour une température donnée ne dépend pas de la pression d'oxygène au-dessus de l'oxyde de nickel pour le domaine de pression étudié.

III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA RÉACTION D'ÉCHANGE. ENERGIES D'ACTIVATION

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'échange, l'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée dans l'intervalle de températures comprises entre 250°C et 270°C. Les courbes de la figure 9 représentent pour chacune des températures considérées, les variations de $[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_g$ en fonction du temps. Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau B ont été calculées comme précédemment à partir des pentes des droites obtenues en portant $\log_{10} (^{16}\text{O}^{18}\text{O}_t - ^{16}\text{O}^{18}\text{O}_o) = f(t)$. Elles sont relatives au même poids du catalyseur (0,85 g) dont la surface spécifique est de 160 m²/g. Dans le même tableau figurent les valeurs de n_g et v_o .

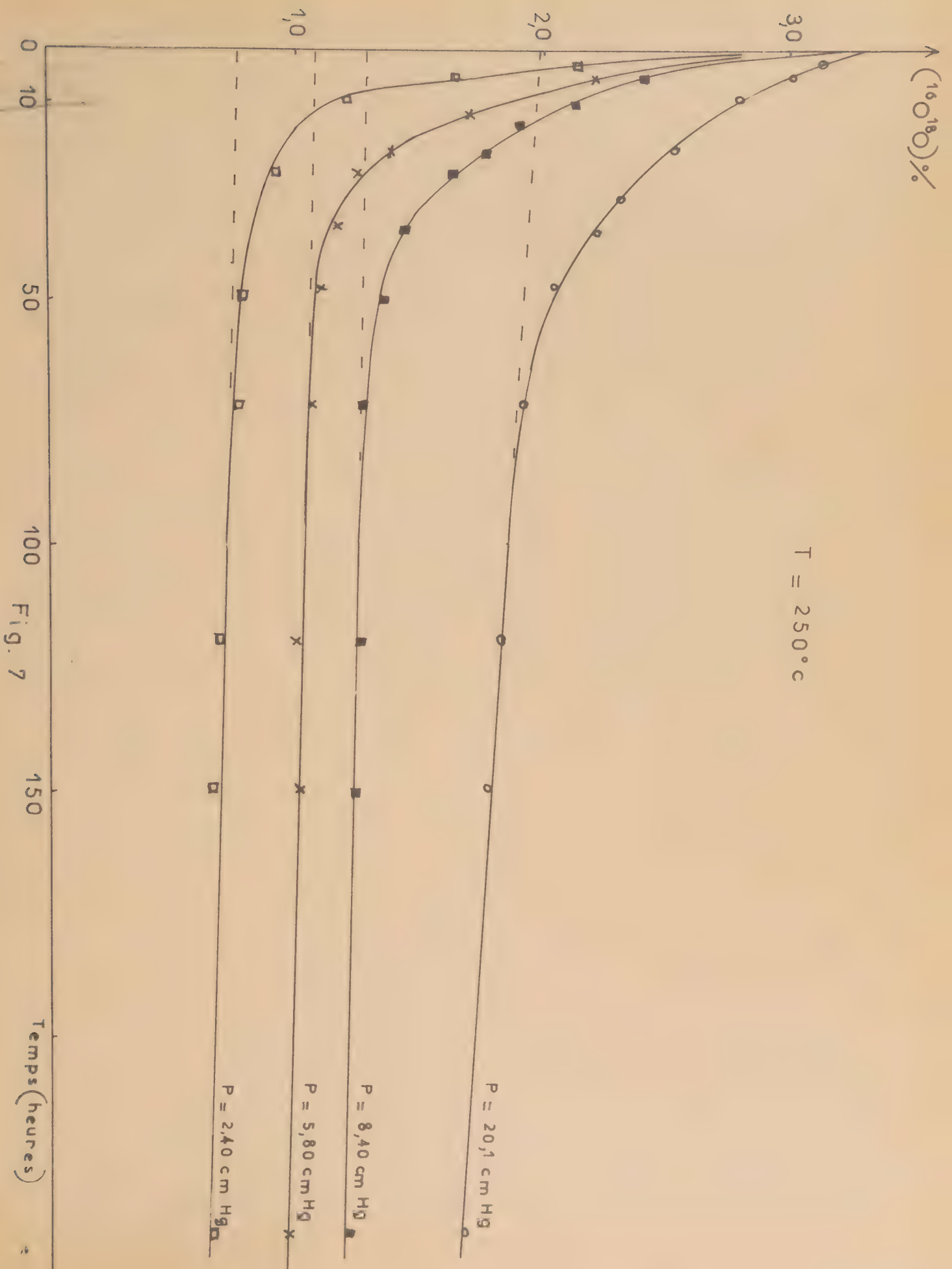


Fig. 7

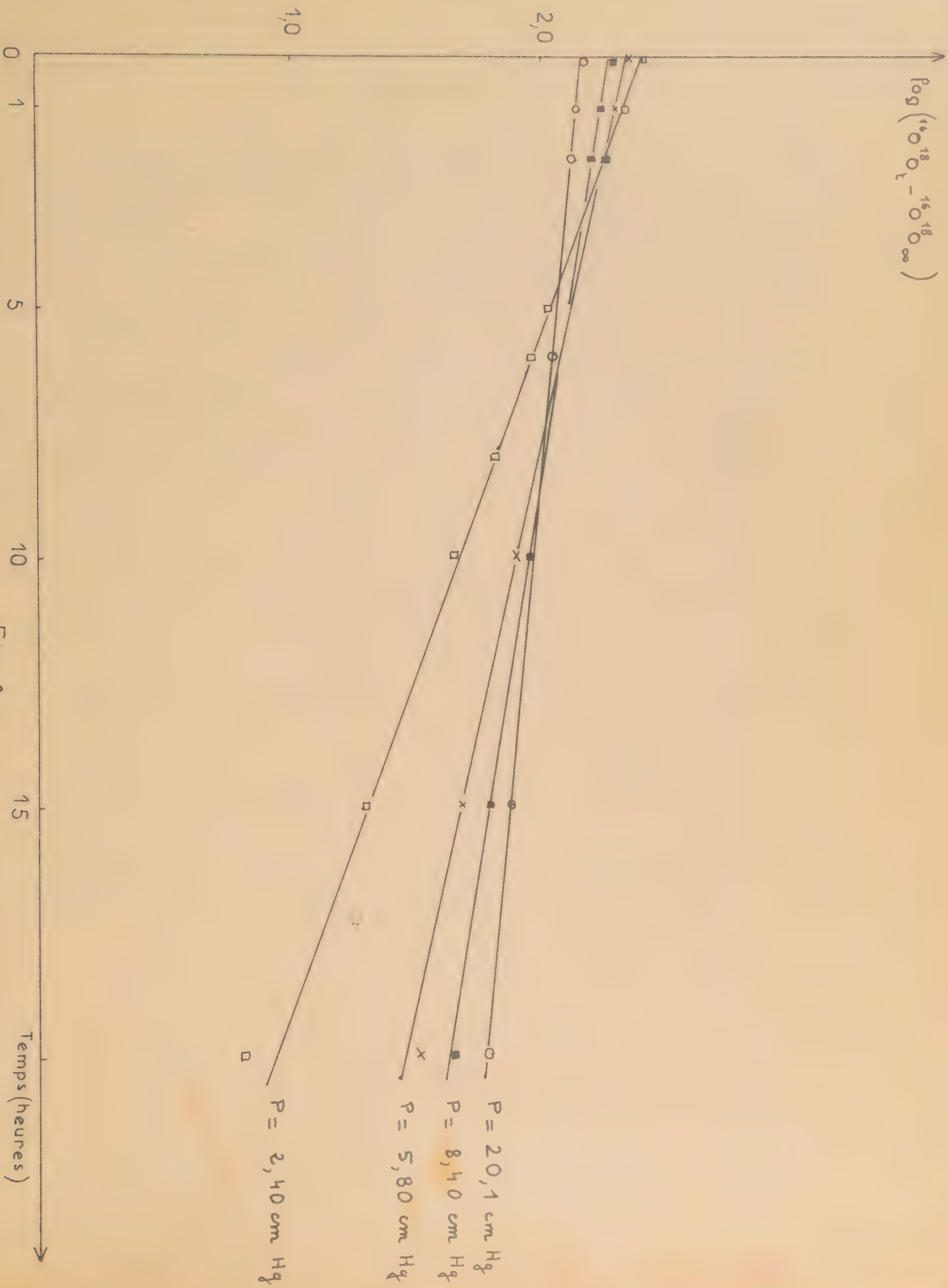


Fig 8

TABLEAU A

Série expériment. n°	1	2	3	4
Poids NiO (g)	0,850	0,850	0,850	0,850
Volume réacteur (cm ³)	147	147	147	147
Température de préparation NiO (T°K)	523	523	523	523
Température de la réaction échange (T°K)	523	523	523	523
Pression d'introduction de O ₂ sur NiO (cm Hg)	2,40	5,80	8,40	20,1
[¹⁶ O ¹⁸ O] ₀ du gaz %	3,30	3,30	3,30	3,35
[¹⁶ O ¹⁸ O] _∞ du gaz %	0,72	1,05	1,25	1,90
n _g •	1,30.10 ²⁰	3,15.10 ²⁰	4,56.10 ²⁰	10,9.10 ²⁰
n _s •	12,75.10 ²⁰	13,0.10 ²⁰	13,1.10 ²⁰	12,5.10 ²⁰
k _e (heure ⁻¹)	0,190	0,092	0,071	0,042
k ₀ (heure ⁻¹)	0,0205	0,0205	0,0205	0,0210
(v _{exp.}) ₀ = k _e (α ₀ - α _∞)	0,245	0,105	0,073	0,030
v ₀ (atomes/heure)	0,32.10 ²⁰	0,33.10 ²⁰	0,33.10 ²⁰	0,33.10 ²⁰

L'énergie apparente d'activation de la réaction a été déterminée en portant dans un diagramme d'Arrhénius les valeurs de k_0 indiquées dans le tableau B :

$$\log (k_0) = - \frac{E_a}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te} \quad \text{avec } 2,3 R = 4,55$$

La figure 10 représente les variations de $\log (k_0) = f \left(\frac{1}{T} \right)$

$$E_a = 7 \text{ Kcal./mole}$$

n_s augmente avec la température. Il a été possible de déterminer une énergie e d'activation de ce processus en portant dans un diagramme d'Arrhénius les valeurs de $\log (n_s)$ (fig. 11).

$$e = 8 \text{ Kcal./mole}$$

L'énergie d'activation du début de la réaction E_i est calculée de la même façon à partir des valeurs de la vitesse initiale du tableau B, en exprimant $\log (v_0) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ (fig. 12).

$$E_i = 15 \text{ Kcal./mole}$$

En portant dans un diagramme d'Arrhénius les valeurs de $\log (k_0 n_s)$ une énergie d'activation globale, E , de la réaction est trouvée égale à 15 Kcal/mole (fig. 13) ce qui est en accord avec la relation :

$$E = E_a + e$$

IV. SEUIL DE SENSIBILITE DE LA REACTION D'ECHANGE

Il nous a semblé intéressant de mettre en évidence la température à partir de laquelle, avec la précision de nos mesures, il est possible de constater un échange isotopique. Des mesures faites sur des échantillons de 1,5 g Ni(OH)_2 montrent qu'à 200°C déjà un léger échange d'oxygène intervient.

La cinétique de la réaction a pu être suivie à cette température et les résultats obtenus sont portés dans le tableau C.

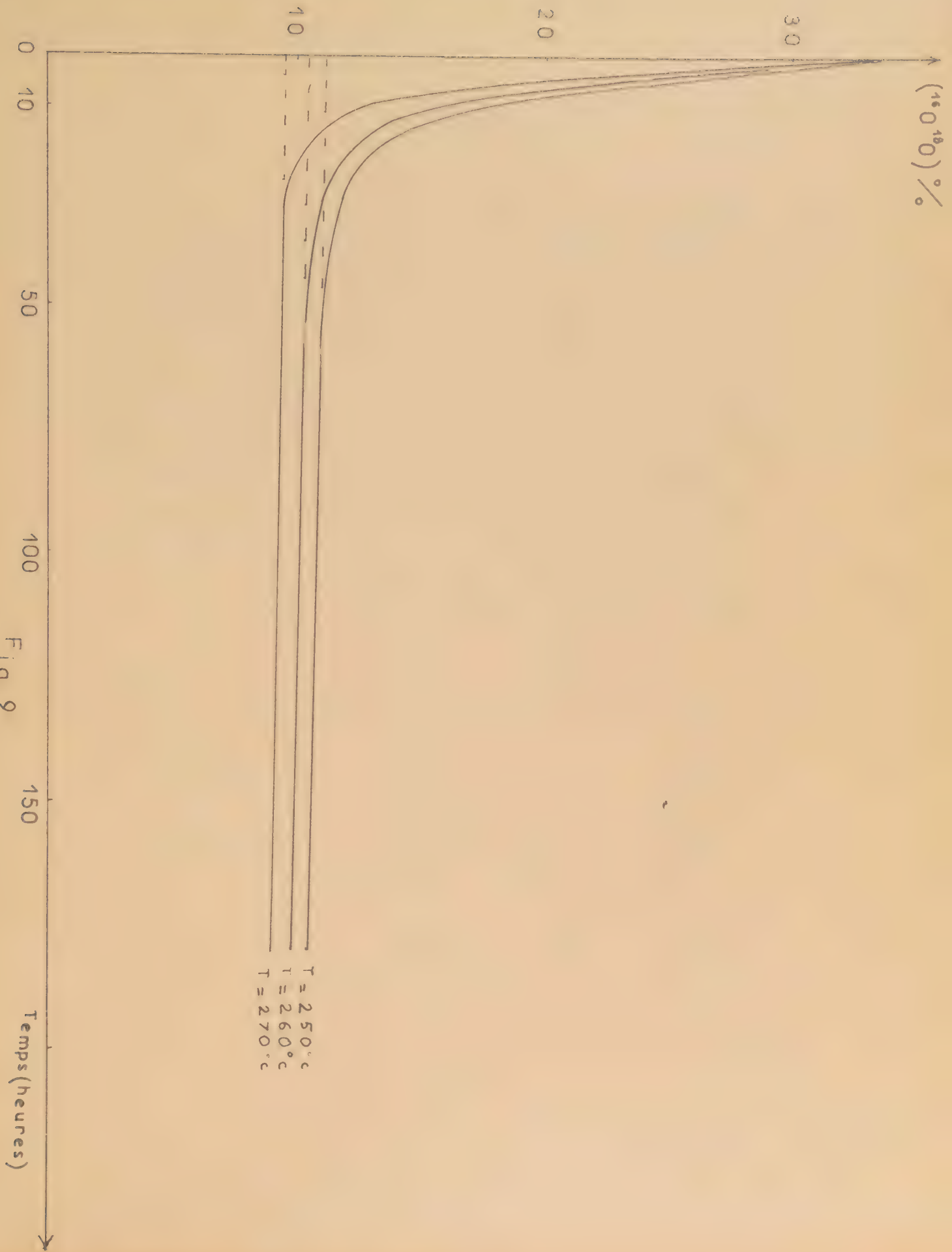
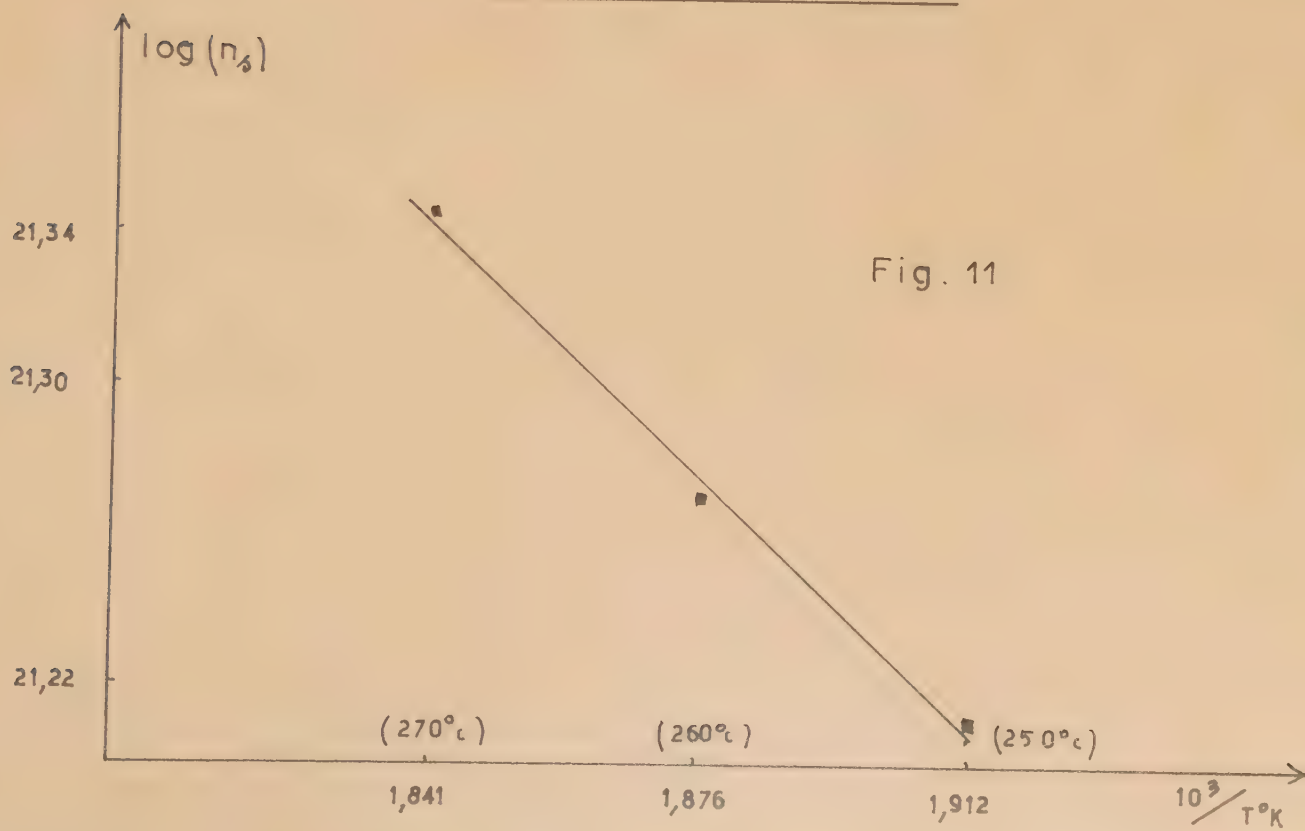
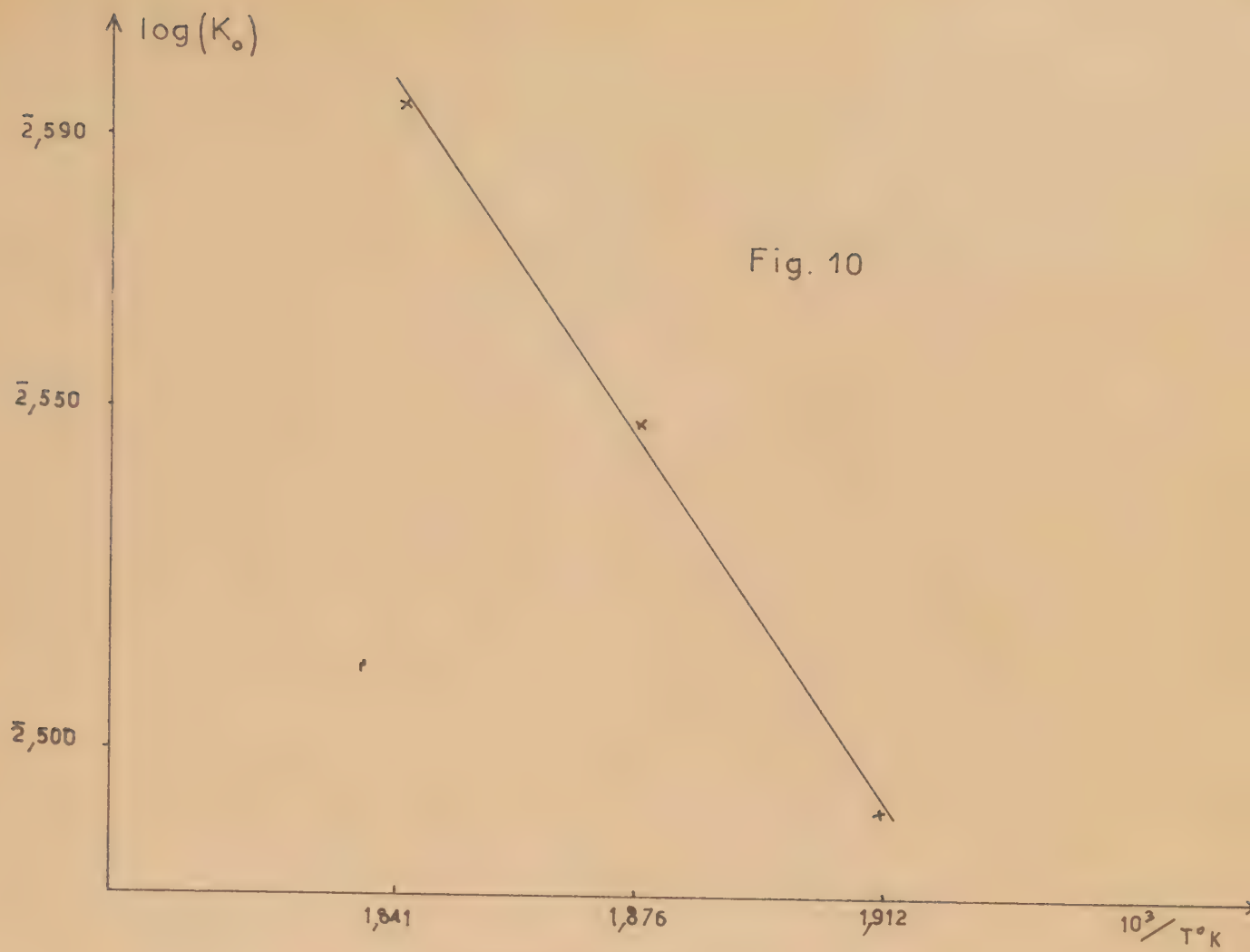
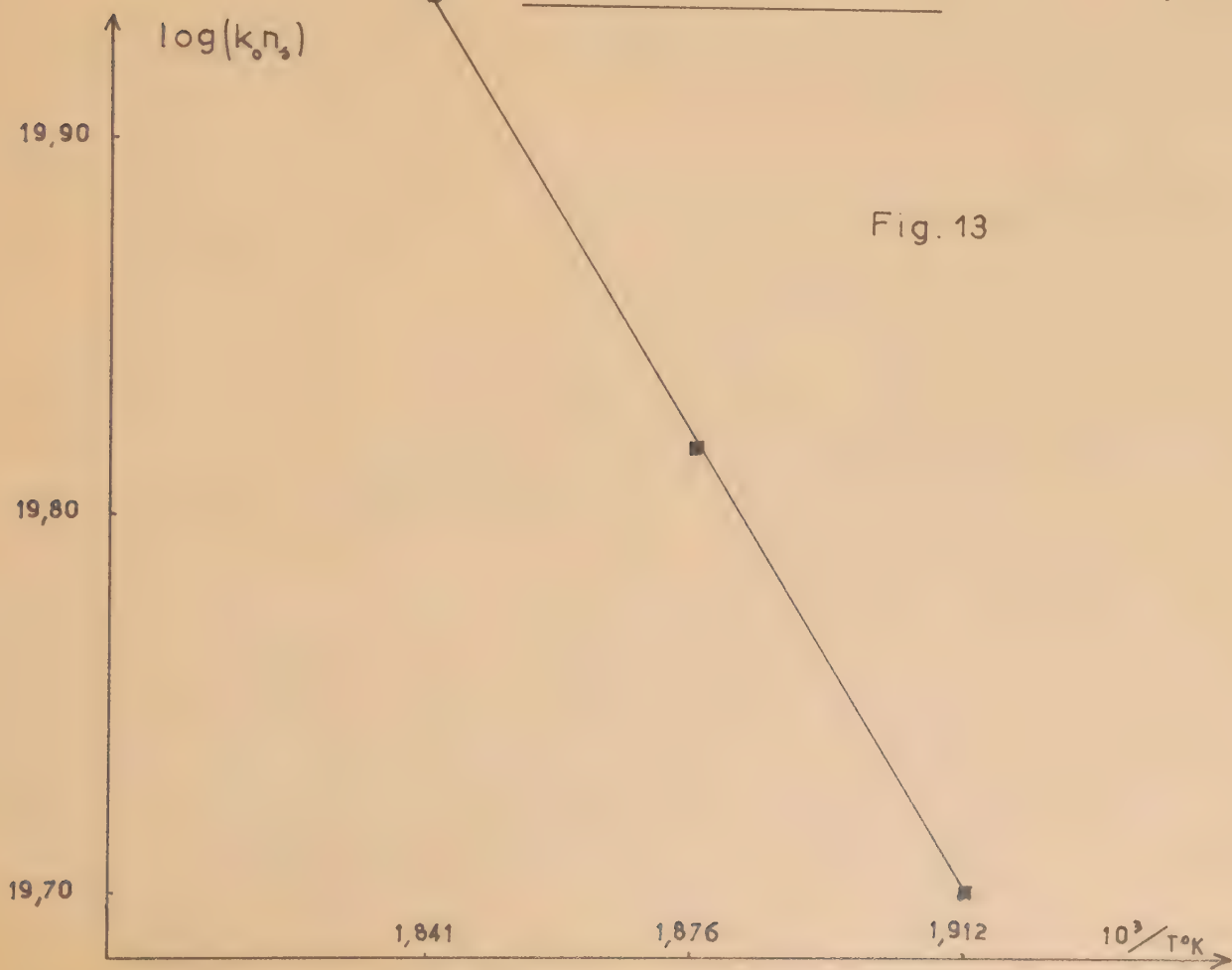
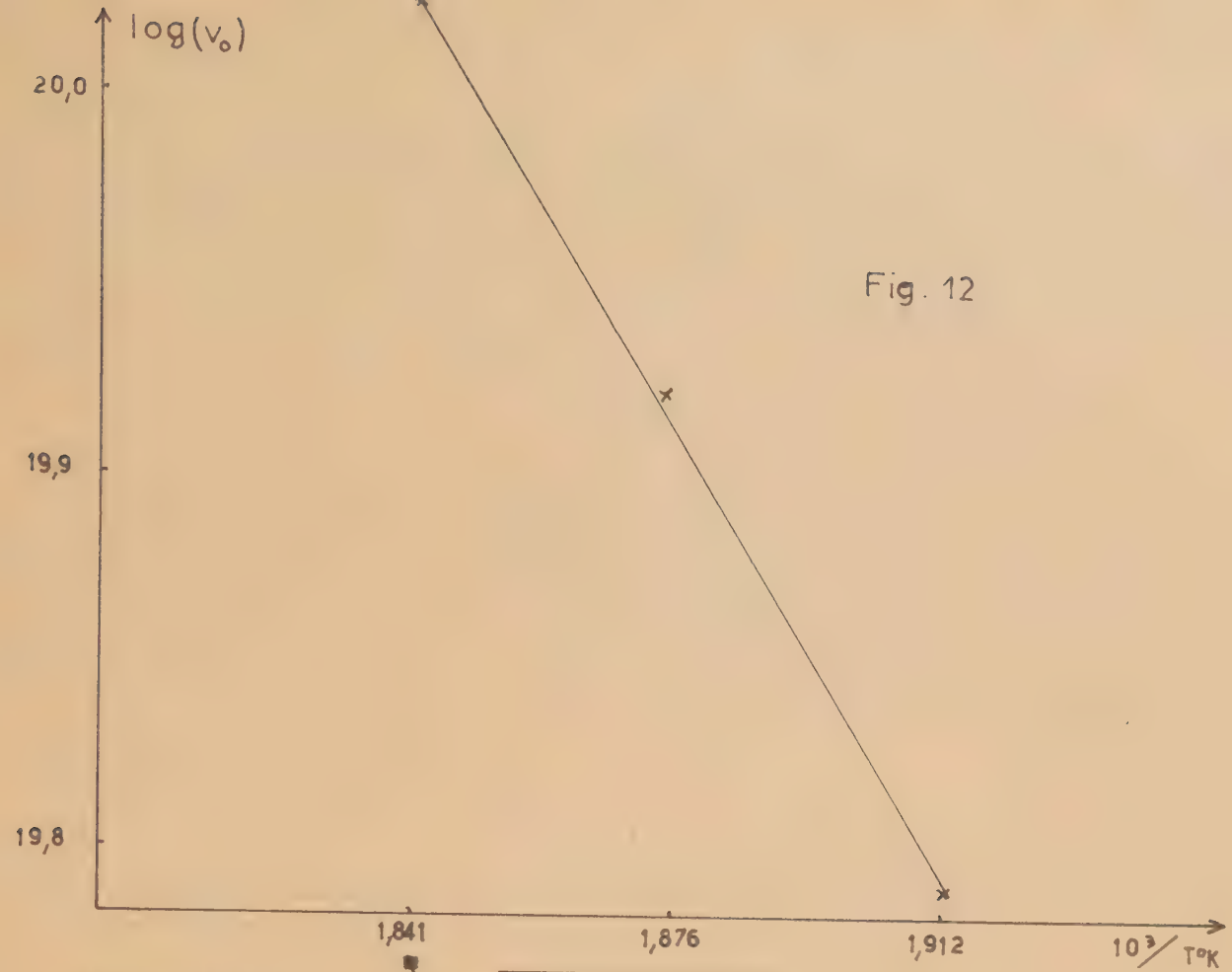


Fig. 9

TABLEAU B

Série expérim. n°	1	2	3
Température de préparation NiO (T°K)	543	543	543
Température de la réaction échange (T°K)	523	533	543
Pression d'introduction de O ₂ sur NiO (cm Hg)	8,10	8,10	8,20
$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_0$ gaz %	3,35	3,35	3,32
$[^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_{\infty}$ gaz %	1,12	1,04	0,95
n_g	$4,40 \cdot 10^{20}$	$4,31 \cdot 10^{20}$	$4,22 \cdot 10^{20}$
n_s	$16,25 \cdot 10^{20}$	$18,6 \cdot 10^{20}$	$22,14 \cdot 10^{20}$
$\log n_s$	21,211	21,270	21,345
k_e (heure ⁻¹)	0,126	0,176	0,212
k_o (heure ⁻¹)	0,0305	0,0354	0,0393
v_o (atomes/heure)	$0,62 \cdot 10^{20}$	$0,89 \cdot 10^{20}$	$1,07 \cdot 10^{20}$
$\log k_o$	$\bar{2},484$	$\bar{2},549$	$\bar{2},594$
$\log (k_o n_s)$	19,695	19,819	19,939
$\log v_o$	19,792	19,949	20,029





Le nombre n_s d'ions oxygène du solide participant à l'échange est environ sept fois plus faible que celui intervenant à 250°C. Aucune étude cinétique n'a pu être faite à des températures inférieures à 200°C. Il n'est cependant pas exclu qu'un nombre très faible d'ions oxygène puisse s'échanger à ces températures.

TABIEAU C

Poids de NiO (g)	$[^{16}O^{18}O]_o$ gaz %	$[^{16}O^{18}O]_{\infty}$ gaz %	Volume réacteur (cm ³)	Température de la réaction	n_g	n_s	k_e (heure ⁻¹)
1,3	3,35	2,60	190	473°K	$8,10 \cdot 10^{20}$	$2,14 \cdot 10^{20}$	0,031

V. ANALYSE DES PHASES ADSORBÉES

Les phases gazeuses adsorbées à la surface de NiO ont été récupérées à l'aide d'une trompe à chute. Celle-ci permet d'obtenir une pression limite de l'ordre de 10^{-5} mm Hg au-dessus de NiO porté à 200°C.

Il n'a pas été possible après désorption de faire reprendre à l'oxyde sa couleur initiale, celui-ci étant toujours resté de couleur grise après récupération de l'oxygène adsorbé.

Les phases adsorbées, après récupération, sont analysées au spectromètre de masse. Les diagrammes ainsi obtenus sont identiques à ceux des phases gazeuses, ce qui montre que la composition isotopique de la phase adsorbée récupérée à la température de la réaction d'échange est la même que celle de la phase gazeuse, pour un même temps de réaction. Les phases adsorbées et gazeuses sont en équilibre de concentration isotopique. Enfin, aucun échange isotopique d'oxygène avec le solide n'a pu être mis en évidence dans la phase adsorbée et récupérée à température ambiante après plusieurs jours de contact à cette même température.

CHAPITRE IV

A. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. CALCUL THEORIQUE DU NOMBRE D'IONS OXYGENE SUPERFICIELS DE NiO

L'oxyde de nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées. Si les trois plans cristallins principaux (plans 100,110,111) se développent à la surface du solide dans les mêmes proportions, les valeurs suivantes sont obtenues pour l'oxyde de nickel. :

TABLEAU D

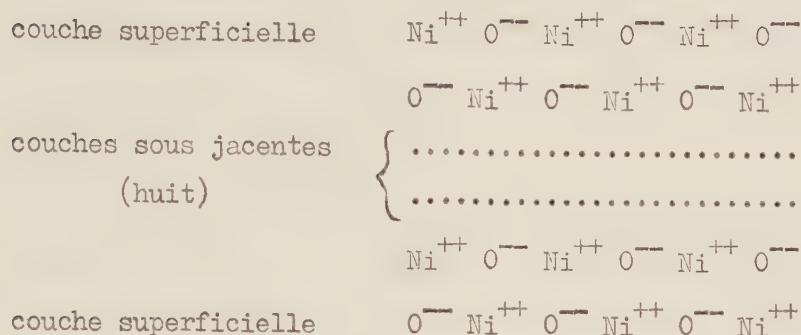
Température de décomposition Ni(OH) ₂ et de réaction échange	Surface spécifique en m ² /g	Nombre ions O [—] en surface par gramme de NiO	Nombre total d'ions O [—] par gramme de NiO	n _s (échange isotopique)
200°C	140	1,51.10 ²¹	8,01.10 ²¹	0,21.10 ²¹ (cf tableau C)
250°C	156	1,69.10 ²¹	8,01.10 ²¹	1,30.10 ²¹ (cf tableau A)
270°C	160	1,73.10 ²¹	8,01.10 ²¹	2,21.10 ²¹ (cf tableau B)

Dans le cas d'une répartition égale des trois plans cristallins, pour un oxyde de nickel ayant 1,6.10²¹ ions oxygène en surface, on trouve qu'il reste encore :

$$(8,0 - 1,6) \cdot 10^{21} = 6,4 \cdot 10^{21} \text{ ions O}^{\text{—}}$$

dans la masse du solide, soit une couche superficielle pour quatre couches sous jacentes.

Si l'oxyde de nickel peut être assimilé à un cristal infini, la structure est la suivante :



Si les trois plans cristallins ne se développent pas de façon semblable, le calcul conduit aux valeurs ci-dessous pour le nombre d'ions O^{--} ou Ni^{++} en surface par gramme de NiO :

TABLEAU E

Température de décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Surface spécifique en m^2/g	Nombre d'ions O^{--} en surface par gramme de NiO			
		Répartition égale des plans cristallins	plan 100 seul	plan 110 seul	plan 111 seul
200°C	140	$1,51 \cdot 10^{21}$	$1,59 \cdot 10^{21}$	$1,12 \cdot 10^{21}$	$1,83 \cdot 10^{21}$
250°C	156	$1,69 \cdot 10^{21}$	$1,77 \cdot 10^{21}$	$1,25 \cdot 10^{21}$	$2,04 \cdot 10^{21}$
270°C	160	$1,73 \cdot 10^{21}$	$1,81 \cdot 10^{21}$	$1,28 \cdot 10^{21}$	$2,09 \cdot 10^{21}$

La lecture du tableau D montre que si les trois plans cristallins se développent de façon semblable à la surface de l'oxyde de nickel, le nombre d'ions O^{--} en surface, par gramme d'oxyde, est du même ordre de grandeur que le nombre d'ions oxygène n_s du solide participant à la réaction d'échange isotopique à 250°C (Tableau B). Il semble donc que tous les ions oxygène superficiels de NiO sont susceptibles de s'échanger à cette température.

A 270°C, n_s calculé à partir de l'échange isotopique est légèrement supérieur au nombre d'ions O^{--} superficiels de NiO. Il semble donc que des ions oxygène de la première couche sous jacente du solide participent également à la réaction d'échange. Par contre à 200°C une fraction seulement de la surface

de NiO est susceptible d'échanger ses ions oxygène avec l'oxygène gazeux (Tableau C).

Si la droite de la figure 11 est extrapolée jusqu'à 200°C (fig. 14) la valeur de n_s ainsi calculée est de $7 \cdot 10^{20}$. Ce nombre est plus élevé que celui porté dans le tableau C ($n_s = 2 \cdot 10^{20}$). Ceci vient du fait que la valeur de n_s obtenue à partir de la figure 14 est relative à un oxyde de nickel préparé par décomposition de l'hydroxyde à 270°C, tandis que la valeur portée dans le tableau C est relative à un oxyde de surface spécifique plus faible puisqu'il est obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 200°C seulement.

La lecture du tableau E montre que le nombre d'ions O^{--} en surface par gramme d'oxyde, varie dans un domaine étroit lorsque les cas extrêmes sont envisagés (plan 110 seul et plan 111 seul). Par conséquent il semble tout à fait légitime d'admettre une égale répartition des plans cristallins pour calculer le nombre d'ions O^{--} superficiels du solide et de comparer la valeur ainsi obtenue aux résultats expérimentaux donnés par l'étude de la réaction d'échange isotopique (n_s), pour connaître la fraction de surface de l'oxyde de nickel participant à la réaction d'échange.

II. INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR k_o et n_s

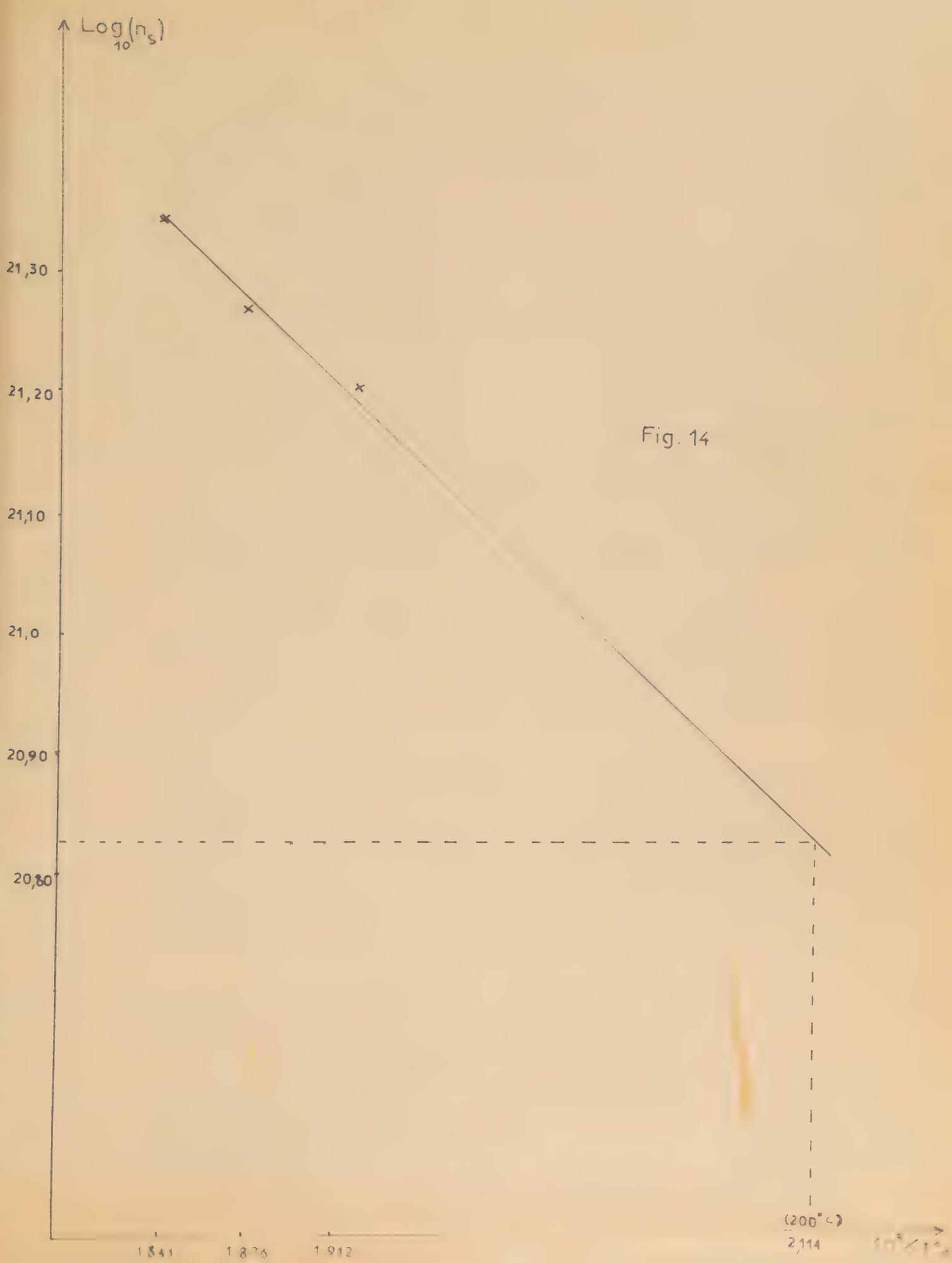
Il a été montré précédemment que k_o et n_s pour une température donnée ne dépendent pas de la pression d'oxygène au-dessus de l'oxyde de nickel dans le domaine de pressions compris entre 2,4 cm Hg et 20 cm Hg.

La réaction d'échange se produisant par l'intermédiaire de la phase adsorbée, k_o doit être indépendant de la pression d'oxygène dès que la surface est couverte au maximum par l'oxygène chimisorbé, c'est-à-dire dès que les sites d'adsorption susceptibles de chimisorber ce gaz sont occupés par l'oxygène.

Le recouvrement θ de la surface est calculé à partir des quantités de gaz adsorbé, de la façon suivante :

v_1 étant le volume d'oxygène adsorbé et v_2 le volume d'oxygène susceptible d'être adsorbé lorsque tous les sites superficiels sont couverts par ce gaz.

$$\theta = \frac{v_1}{v_2}$$



v_2 est calculé en admettant d'une part que la chimisorption a lieu sur les sites cationiques de NiO, l'oxygène s'adsorbant avec dissociation de la molécule (une molécule d'oxygène occupe deux sites cationiques), et d'autre part que les plans susceptibles de se trouver à la surface du catalyseur (plans 100, 110, 111) occupent des aires égales.

Des mesures de conductivité électrique et des quantités d'oxygène adsorbé sous pressions constantes (^{31,32,33,34}) montrent que l'oxyde de nickel chimisorbe l'oxygène à température ambiante et que les quantités adsorbées sous des pressions comprises entre un mm Hg et plusieurs cm Hg sont sensiblement identiques.

Dans ces conditions la surface est recouverte au maximum d'oxygène chimisorbé ($\theta = 0,2$) déjà pour de faibles pressions (de l'ordre du mm Hg), inférieures à celles envisagées au cours de l'étude de l'échange isotopique.

Le recouvrement de la surface varie ensuite peu avec la pression tout en restant sensiblement égal à 0,2 (sous 450 mm Hg, à température ambiante). Il augmente avec la température pour une même pression (³⁰) mais sans dépasser $\theta = 0,25$ (³⁵) à 250°C.

Les valeurs de n_s , portées dans le tableau A, montrent qu'à 250°C presque toute la surface de l'oxyde participe à la réaction d'échange bien que le recouvrement ne dépasse pas 25 % de sites disponibles. Il faut admettre par conséquent une adsorption mobile d'oxygène sur des sites actifs à la surface de l'oxyde.

La température de décomposition de l'hydroxyde de nickel semble influencer l'activité de l'oxyde pour la réaction d'échange. L'oxyde obtenu par décomposition à 270°C se montre plus actif que celui obtenu par décomposition à 250°C puisque les valeurs de k_o et n_s pour la même réaction suivie à 250°C sont plus élevées dans le premier cas (tableau A et tableau B colonne 1). Ceci s'explique en partie par le fait que la surface spécifique de l'oxyde engendré à 270°C est plus grande que celle de l'oxyde engendré à 250°C.

III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR n_s - ENERGIE D'ACTIVATION

La quantité n_s augmente avec la température de l'échange isotopique (tableau B). En dessous de 250°C et notamment à 200°C les oxygènes superficiels de l'oxyde ne participent pas tous à la réaction d'échange (tableau C), vraisemblablement parce qu'un certain nombre d'entre eux sont liés au cristal avec des énergies trop fortes. Il semble donc que les énergies de liaison des ions

oxygène superficiels de l'oxyde sont différentes, la surface n'étant pas énergétiquement uniforme. Une telle hétérogénéité de surface a été trouvée également pour un oxyde de faible surface spécifique (³⁶).

Les variations de n_s avec la température représentent l'augmentation du nombre de sites susceptibles de subir l'échange.

L'énergie d'activation e (de 8 kcal/mole) déterminée à partir des valeurs de n_s peut rendre compte d'un phénomène de migration superficielle des ions O^{--} réticulaires de l'oxyde de nickel. On sait en effet que les phénomènes de diffusion superficielle des ions oxygène des oxydes métalliques interviennent à des températures $\gg 0,25 T_m$, T_m étant la température absolue de fusion de l'oxyde considéré. Pour NiO, $0,25 T_m \simeq 560^\circ K$. La réaction d'échange a été étudiée à des températures voisines ($523^\circ K$).

Il est possible d'expliquer les variations de n_s à l'aide du schéma ci-dessous :

Considérons une fraction du cristal d'oxyde de nickel d'aspect suivant (en marche d'escalier), les ions oxygène étant seuls représentés.



Pour une certaine température les O^{--} représentés en noir (sur les arrêtes du cristal) participent seuls à la réaction d'échange, étant liés au réseau cristallin avec des énergies plus faibles que les autres ions oxygène. Pour une température plus élevée les O^{--} représentés en blanc peuvent par un phénomène de diffusion superficielle s'échanger avec les O^{--} noirs qui leur sont adjacents et participer ainsi à la réaction d'échange isotopique. L'énergie d'activation e traduirait alors le phénomène de migration superficielle des oxygènes réticulaires de l'oxyde, ou des lacunes d'oxygène. Le même raisonnement s'applique également en effet aux lacunes d'oxygène s'il est admis que l'oxygène gazeux s'adsorbe sur une lacune anionique dont la concentration doit être élevée pour un oxyde préparé sous vide à basse température (défauts de Schottky - lacunes anioniques et cationiques en concentrations égales pour un oxyde de nickel stoechiométrique).

L'énergie d'activation globale de la réaction d'échange est trouvée égale à 15 kcal/mole. Cette valeur est deux fois plus faible que celle trouvée par Winter (³⁷) et inférieure à celle trouvée par Boreskov (⁵²) (24 kcal/mole). Il apparait donc que l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail est plus réactif que les oxydes à faible surface spécifique étudiés par ces deux auteurs. Il faut enfin remarquer que dès 250°C un échange important est observé avec NiO à grande surface spécifique. Des échanges comparables n'ont été obtenus par les auteurs précédents travaillant sur les oxydes de nickel frittés que pour des températures supérieures à 400°C, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'état cristallin de l'oxyde utilisé dans notre travail est plus désorganisé en raison de sa faible température de préparation.

IV. CONCLUSION

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène sur NiO se sépare en deux processus intervenant avec des vitesses différentes.

La réaction rapide a pu être séparée de la réaction lente. Seule la réaction rapide a été étudiée car elle concerne la réaction d'échange entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène superficiels de NiO. Toute la surface participe à cet échange vers 250°C, tandis que pour des températures plus élevées les ions O^{--} des couches sous jacentes sont susceptibles de prendre part à la réaction d'échange.

La réaction lente qui continue à vitesse à peu près constante devrait permettre la mesure de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le solide, mais aux températures envisagées dans ce travail, cette vitesse est trop lente pour faire l'objet de mesures précises (³⁸).

A 200°C, la réaction rapide ne concerne qu'une fraction de la surface de l'oxyde (environ 1/7). Il a été vu (page 30) que la droite d'Arrhénius prolongée vers la température de 200°C (fig. 14), donne une valeur de n_s comparable à celle obtenue pour la température de 200°C. Le phénomène rapide à 250°C et à 200°C est donc le même (migration superficielle des oxygènes adsorbés puisque n_s est supérieur au recouvrement de la surface), et le phénomène lent est la migration volumique.

A 270°C une fraction (1/4) de la deuxième couche ionique participe à la réaction d'échange rapide avec la phase gazeuse ce qui peut s'expliquer par le fait que NiO préparé à basse température présente une structure désorganisée, et de nombreux défauts. Ce résultat ne confirme pas les hypothèses d'Anderson (^{39,40}) selon lesquelles, seule, la surface des oxydes métalliques réagirait à des températures inférieures à $T_m/2$, T_m étant la température de fusion de l'oxyde (pour NiO $T_m = 2263^\circ K$).

B. MECANISME DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE

La réaction initiale rapide concernant exclusivement la surface de l'oxyde, la vitesse de la réaction d'échange en phase gazeuse peut être alors contrôlée par la diffusion superficielle, l'adsorption dissociante de l'oxygène, le transfert électronique entre l'adsorbat et le solide, la réaction d'échange elle-même ou la désorption d'oxygène.

Il a été montré dans le premier chapitre que la vitesse de la réaction d'échange peut être caractérisée par deux constantes k_o et $k_o n_s$ selon le mécanisme possible de la réaction.

- k_o caractérise la réaction d'échange seule.
- $k_o n_s$ caractérise l'un des processus suivants :

Adsorption de l'oxygène moléculaire

Dissociation de l'oxygène moléculaire en ions

Transfert électronique adsorbat-solide

Désorption

k_o permet de mesurer la vitesse de la réaction d'échange et l'activité de NiO pour cette réaction. Aux erreurs d'expérience près, k_o ne semble pas affecté par la pression d'oxygène sur le solide pour une température donnée. Les centres actifs pour la réaction d'échange à la surface de l'oxyde sont donc saturés par l'oxygène chimisorbé aux pressions envisagées. Ces observations sont en accord avec celles de Garner, Gray et Stone ⁽²¹⁾ relatives à CuO montrant également que le nombre de sites d'adsorption ne représente qu'un faible pourcentage de la surface entière.

D'après Bevan, Shelton et Anderson ⁽⁴⁰⁾ une surface d'oxyde peut perdre de l'oxygène et les défauts formés sont capables de migrer sur la surface à des températures supérieures à $0,3 T_m$. Les centres actifs seraient alors dus aux défauts du réseau cristallin. L'oxyde engendré par décomposition de l'hydroxyde de nickel sous vide est de composition stoechiométrique mais il présente certainement un certain nombre de défauts superficiels, chacun d'eux pouvant être un site actif dans la réaction d'échange.

Afin de déterminer le processus qui impose sa vitesse il est nécessaire de comparer la vitesse de la réaction d'échange aux vitesses des différents processus (adsorption, transfert électronique, désorption) intervenant à la surface de l'oxyde.

L'adsorption peut-être l'étape la plus lente. Garner, Gray et Stone (21) ont suggéré les premiers une chimisorption dissociative de O_2 sur les oxydes



O_R ion du réseau, vraisemblablement sous forme O^{--} .

$O^\ddagger$ ion adsorbé et mobile à la surface de l'oxyde.

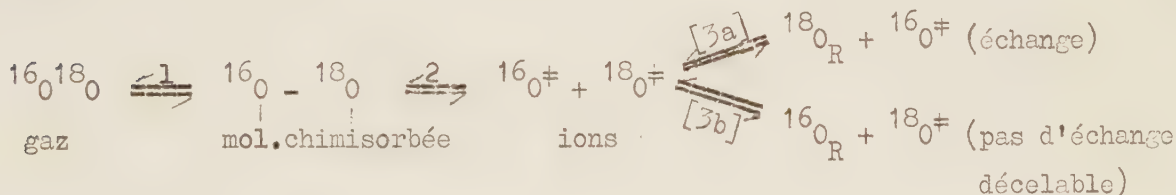
Si l'adsorption de l'oxygène moléculaire est l'étape à vitesse la plus lente, $k_o n_s$ doit être proportionnel à p_{O_2} selon la relation :

$$k_o n_s = k_5 (C_{\infty} - C_g) p_{O_2} \quad (\text{voir équation [11], chapitre I})$$

Mais $k_o n_s$ pour une température donnée ne dépend pas de la pression parce que la surface est saturée en oxygène chimisorbé pour le domaine de pressions envisagé.

Il est donc possible d'éliminer ce processus en tant que celui déterminant la vitesse de la réaction globale.

Les étapes écrites précédemment, concernant l'adsorption dissociative de l'oxygène, suggèrent un mécanisme possible pour la réaction d'échange. L'ion oxygène $O^\ddagger$ supposé mobile à la surface de l'oxyde peut se recombinaer avec un ion identique ou un autre ion du réseau pour redonner une molécule d'oxygène. Si la molécule adsorbée est une molécule $^{16}O^{18}O$, l'un des ions O_R ou $O^\ddagger$ est de l'oxygène 18.



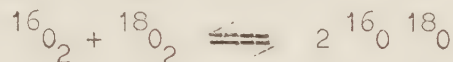
Si la réaction [3a] intervient il y a échange mesurable puisque $^{16}O^\ddagger$ peut se recombinaer avec un autre ion pour former une molécule $^{16}O_2$ qui va se désorber entraînant un appauvrissement en isotope 18 de la phase gazeuse.

Si la réaction [3b] intervient il n'y a pas d'échange mesurable puisque l'oxygène se désorbe sous forme $^{16}O^{18}O$ n'entraînant pas d'appauvrissement en isotope 18 de la phase gazeuse.

Les ions mobiles $O^{\equiv}$ sont responsables de la conductivité électrique superficielle de l'oxyde car l'oxyde stoechiométrique n'est pas conducteur ⁽⁴¹⁾. La vitesse de migration superficielle de ces ions peut imposer sa vitesse au cours de la réaction d'échange.

La cinétique de l'adsorption et de la désorption de l'oxygène sur l'oxyde de nickel à grande surface spécifique a été étudiée par Klier jusqu'à 150°C seulement et sous des pressions inférieures au mm Hg ⁽⁴²⁾. Les variations de conductivité électrique de NiO en présence d'oxygène ont été étudiées à 250°C par Samaha ⁽³⁵⁾. L'étude de la dissociation en ions de la molécule oxygène adsorbée n'a pas encore été faite sur l'oxyde utilisé dans ce travail.

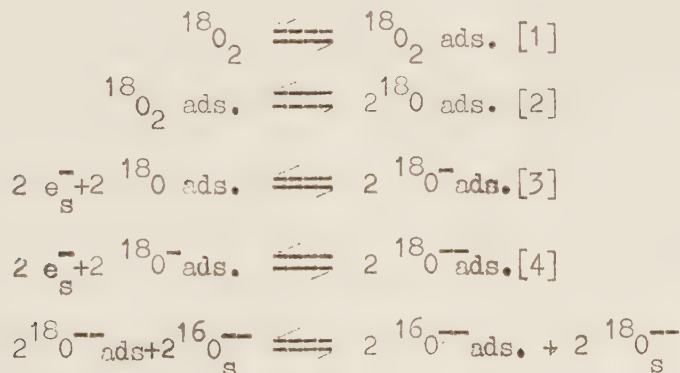
Cette étude représente essentiellement celle de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène avec ou sans participation du solide



Les chaleurs d'adsorption de l'oxygène à 200°C et plus sont actuellement en cours d'étude.

Par contre ces études ont été faites sur l'oxyde de nickel de faible surface spécifique ^(30,43,44,45) et les résultats généraux obtenus sont résumés ci-dessous :

Le processus de l'adsorption-désorption de l'oxygène et de l'échange isotopique sur une surface d'oxyde métallique peut être représenté de la façon suivante ⁽¹⁶⁾ , (Cet ensemble d'équations concernant $^{18}O_2$, étant également valable pour $^{16}O ^{18}O$):



Cette dernière relation est superflue dans la mesure où O_{ads}^{---} et O_s^{---} sont identiques. De plus il peut y avoir des processus associés à la migration des espèces adsorbées ou des défauts du solide dans les couches superficielles, contrôlant la vitesse de la réaction d'échange.

[1] représente l'adsorption physique de l'oxygène.

[2] n'intervient probablement pas seule car cette réaction est rendue très endothermique en raison de l'énergie nécessaire pour rompre la liaison O-O. [2] doit être combinée avec [3] ou [4], l'affinité électronique de l'oxygène fournissant une partie de l'énergie nécessaire.

Les e_s^- (électrons) sont fournis par le solide. Lorsqu'un partage électronique intervient entre le solide et le gaz adsorbé, des variations de conductivité électrique de l'oxyde sont décelables, ce qui montre que la chimisorption se fait sous forme ionique (^{3,21,46,47}), les espèces adsorbées étant O_2^- , O^- ou O^{--} .

Winter (⁴⁸) et Boreskov (⁴⁹) ont mesuré la vitesse de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène sur NiO fritté, de faible surface spécifique et l'ont trouvée égale à la vitesse de la réaction d'échange isotopique. Winter trouve pour ces deux réactions une énergie d'activation de 35 kcal/mole. De plus cet auteur a montré (⁵⁰) que NiO adsorbe l'oxygène avec une énergie d'activation E_a qui varie linéairement en fonction du recouvrement de la surface de O à 35 kcal/mole (à saturation sous une pression d'oxygène de 6 cm Hg) et que l'énergie d'activation de la désorption E_d décroît de façon semblable d'une valeur vraisemblablement supérieure à 35 kcal/mole jusqu'à ce que $E_d = E_a$, à saturation. D'après Winter, les vitesses de la réaction d'échange isotopique et de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène sont alors contrôlées par la vitesse de désorption de l'oxygène. Winter pense enfin que pour des températures de l'ordre de 300°C, l'oxygène adsorbé possède une mobilité limitée, à la surface de l'oxyde parce que les expériences faites montrent qu'un oxygène adsorbé est capable de s'échanger seulement avec les deux ions oxygène de la surface les plus voisins. Des résultats semblables ont été obtenus avec Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .

Pour l'oxyde de nickel à grande surface spécifique, l'étude des conductivités électriques au cours de l'adsorption de l'oxygène à température ambiante (^{31,34}) et à température plus élevée (150°C) (⁴²), et les mesures des chaleurs d'adsorption (⁵¹) montrent que la chimisorption de l'oxygène se fait dès la température ambiante sous forme ionique O_2^- et O^- . Une élévation de température favorisant la formation de O^{--} .

D'après les résultats expérimentaux de ce travail, l'énergie d'activation basée sur k_0 est (voir page 25) :

$$E_a = 7 \text{ kcal/mole}$$

En admettant que, seule, l'adsorption de l'oxygène sous forme ionique conduise à l'échange isotopique -hypothèse vraisemblable puisque Klier ⁽⁴²⁾ a montré que dès 150°C l'oxygène est adsorbé uniquement sous la forme O^- et que la réaction d'échange n'a été mise en évidence qu'à des températures supérieures - les chaleurs d'adsorption de l'oxygène sous forme ionique, Q_{O_2} (60 kcal/mole), mesurées à température ambiante par Gravelle ⁽⁵¹⁾ ont des valeurs supérieures à celle de E_a et de E (E basée sur $k_0 n_s$). Il est tout à fait plausible qu'à 250°C ce dernier résultat soit encore valable ($Q_{O_2} > E$) il est alors possible d'éliminer la désorption de l'oxygène comme l'étape la plus lente puisque Q_{O_2} n'intervient pas dans l'énergie apparente d'activation.

De plus il a été montré que toute la surface de l'oxyde participe à l'échange bien que 20 % seulement soient couverts par l'oxygène adsorbé. Il semble donc que la migration superficielle des espèces adsorbées puisse être l'étape lente et que l'énergie d'activation E_a basée sur k_0 représente l'énergie d'activation de la migration superficielle de l'oxygène adsorbé.

Quant à l'énergie e , de 8 Kcal/mole, basée sur n_s , elle représente l'énergie d'activation de la migration superficielle des oxygènes réticulaires de l'oxyde ou des lacunes d'oxygène. Ces deux phénomènes -migration superficielle des atomes d'oxygène adsorbés (par ex. O_{ads}^-) et migration superficielle des sites anioniques O^{--} - sont des phénomènes différents qui ne doivent pas être confondus.

Des études complémentaires de l'échange homomoléculaire d'oxygène sur NiO à grande surface spécifique permettraient de confirmer ces hypothèses.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les réactions de catalyse hétérogène intervenant à la surface des catalyseurs, il est utile d'avoir des renseignements sur les propriétés de surface des catalyseurs. La méthode d'échange isotopique de l'oxygène est un moyen intéressant d'étude des surfaces d'oxydes métalliques puisqu'elle permet d'avoir des indications sur la mobilité des ions superficiels de l'oxyde et sur l'hétérogénéité de la surface.

L'échange isotopique d'oxygène sur l'oxyde de nickel à grande surface spécifique montre la labilité des ions oxygène réticulaire superficiels à des températures modérées (à partir de 200°C). Cette labilité n'a pas été mise en évidence à la température ambiante. L'hétérogénéité de la surface a été confirmée puisque la fraction de la surface participant à la réaction d'échange est une fonction croissante de la température pour laquelle cette réaction d'échange est étudiée. La mobilité superficielle des espèces adsorbées et des ions $O^{\bullet}$ réticulaires a été également démontrée puisque à 250°C toute la surface de l'oxyde participe à la réaction d'échange, alors que l'adsorption de l'oxygène n'intéresse que 20 % environ de sites disponibles.

La réaction d'échange entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de NiO confirme également l'adsorption de l'oxygène sous forme ionique O^- ou $O^{\bullet}$, aux températures où l'échange intervient. Il est en effet logique d'admettre que l'échange entre les atomes d'oxygène du gaz et du solide est possible parce que les espèces adsorbées ont une structure électronique semblable à celle des ions oxygène de l'oxyde de nickel participant à la réaction d'échange. Ces ions oxygène étant sous la forme O^{2-} , l'oxygène adsorbé doit être sous une forme ionique semblable et dans un état énergétique voisin. La liaison adsorbat-solide est une liaison ionique.

Des considérations sur les énergies d'activation ont permis de discuter l'existence de deux sortes de migrations, celle de O^- adsorbé étape lente du processus d'échange rapide et celle de $O^{\bullet}$ superficiel du réseau ou des lacunes d' $O^{\bullet}$ en surface.

Les énergies d'activation de ces deux migrations ont été trouvées sensiblement égales (de l'ordre de 8 kcal/mole).

Cependant la mobilité superficielle des oxygènes réticulaires de l'oxyde de nickel n'a pu être mise en évidence à la température ambiante. Il est donc peu probable que ces oxygènes superficiels interviennent dans les réactions d'oxydation catalysées à température ambiante par cet oxyde de nickel, telle la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.

Par contre aux températures plus élevées (200°C et au-dessus), il est nécessaire de tenir compte de la participation des oxygènes réticulaires superficiels de NiO dans les mécanismes de réactions d'oxydation catalysées par ce solide. Ceci laisse donc prévoir que par une même réaction sur le même catalyseur, deux mécanismes différents peuvent intervenir, l'un à température ambiante sans participation d'oxygènes réticulaires du catalyseur, l'autre à température plus élevée avec participation de ceux-ci.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (¹) BAKER, M. McD et JENKINS G.I., Advances in Catalysis 1955, 7, 1
- (²) DELL R.A., STONE F.S. et TILLEY P.F., Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 201
PARRAVANO G., BOUDART M., Advances in Catalysis 1955, 7, 50
- (³) GARNER W.E., J. Chem. Soc. 1947, p.1239
GARNER W.E., STONE F.S. et TILLEY P.F., Proc. Roy. Soc. 1952, A 211, 472
- (⁴) MORITA N., TITANI T., Bull. Chem. Soc. Japan 1938, 13, 357, 601, 656
MORITA N., TITANI T., Bull. Chem. Soc. Japan 1938, 14, 9, 520
MORITA N., TITANI T., Bull. Chem. Soc. Japan 1940, 15, 1, 47, 71
MORITA N., TITANI T., Bull. Chem. Soc. Japan 1942, 17, 217
MORITA N., J. Chem. Soc. Japan 1942, 63, 659
- (⁵) ALLEN J.A. et LANDER I., Nature 1949, 164, 142
- (⁶) KARPACHEVA S.M. et ROZEN A.M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 1949, 68, 1057
KARPACHEVA S.M. et ROZEN A.M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 1951, 81, 425
KARPACHEVA S.M. et ROZEN A.M., Zhur. Fiz. Khim. 1953, 27, 146
VASILIEV V.N., ELOVICH S. Yu., MARGOLIS L.Y., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 1956, 101, 703
- (⁷) KEIER N.P., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 1956, 9, 283-9
- (⁸) KLIER K., Actes du deuxième Congrès International de Catalyse Technip. PARIS 1960, 323
- (⁹) WINTER E.R.S. et HOUGHTON G.,
Mass spectrometry (institute of Petroleum, London) 1950, 40, 1271
Disc. Faraday Soc. 1950, 8, 231
WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1950, 1170
WALLEY E. et WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1950, 1175
HOUGHTON G. et WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1954, 1509
BARNARD J.A., WINTER E.R.S., BRISCOE H.V.A., J. Chem. Soc. 1954, 1517
WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1954, 1522 et 3342
WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1955, 2726 et 3824
WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1964, Sumplément I, 5781
WINTER E.R.S., Chemisorption (Garner ed.) Butterworths, London, 1956, p.189
- (¹⁰) DZISJAK A.P., BORESKOV G.K., KASATKIN A. L.A. et KOCKURIKIN V.E., Kinetika i Kataliz 1961, 2, 386, 727
DZISJAK A.P., BORESKOV G.K. et KASATKINA L.A., Kinetika i Kataliz 1962, 3, 81
BORESKOV G.K., DZISJAK A.P. et KASATKINA L.A., Kinetika i Kataliz 1963, 4, 388
BORESKOV G.K., GORGORAKI V.I. et KASATKINA L.A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 1963, 150, 570

- (11) KEIER N.P., Kinetika i Kataliz 1960, 1, 221
- (12) POPOVSKY V.V., BORESKOV G.K., Izd-vo AN SSSR, M., 1960, 10, 67
- (13) a) MERLIN A., TEICHNER S.J., Comptes rendu 236, 1953, 1892
b) TEICHNER S.J., MORRISON J.A., Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 961
c) TEICHNER S.J., MARCELLINI R.P. et RUE P., Advances in Catalysis 1957, IX, 458
- (14) WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1954, p.1522
WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1955, p.3824
- (15) MARGOLIS L.J. et KISELEV V.A., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1960, 130, 1071
BORESKOV G.K. et KASATKINA L.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1963, 150, 570
- (16) WINTER E.R.S., Advances in Catalysis 1958, X, 196
- (17) BORESKOV G.K., Advances in Catalysis 1963, XV, 285
- (18) Mc KAY, Nature 1938, 142, 997
- (19) HOUGHTON G. et WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1954, 1513
- (20) HOUGHTON G. Thesis London 1949, 54
- (21) GARNER W.E., GRAY T.J. et STONE F.S., Proc. Roy. Soc. 1949, 197A, 294, 314
GARNER W.E., GRAY T.J. et STONE F.S., Disc. Faraday Soc. 1950, 8, 246, 331
- (22) GOODEVE et JACK, Disc. Faraday Soc. 1948, 4, 82
- (23) HOUGHTON G., Thesis London 1949, 62
- (24) MARCELLINI R.P., RANC R.E. et TEICHNER S.J., Actes du 2e Congrès international de catalyse, Technip, Paris 1960, 289
- (25) TEICHNER S.J., MARCELLINI R.P. et RUE P., Adv. in Catalysis 1957, IX, 458
- (26) BRANDNER J.D. et UREY H.C., J. Chem. Phys. 1945, 13, 351
- (27) WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1950, 1172
- (28) MARCELLINI R.P., RANC R.E. et TEICHNER S.J., Actes du 2e Congrès International de catalyse, Technip, Paris 1960, 289
- (29) WINTER E.R.S., Disc. Faraday Soc. 1959, 28, 183
SAMAH E., Bull. Soc. Chim. (sous presse)
- (30) CHARMAN H.B., DELL R.M. et TEALE S.S., Trans. Faraday Soc. 1963, 59, 453
- (31) COUE J., Thèse Lyon 1963 p 46
- (32) RUE P., Thèse Lyon 1963 p 18
- (33) TEICHNER S.J., MARCELLINI R.P. et RUE P., Adv. in Catalysis 1957, IX, 458
- (34) SAMAH E., Bull. Soc. chimique (sous presse)
- (35) SAMAH E., Thèse Lyon p 77
- (36) BORESKOV G.K., Kinetika i Kataliz 1960 1, n°4, 566
- (37) WINTER E.R.S., Chemisorption (Garner ed.) Butterworths London 1956, p194
- (38) BARBARA A. Thompson, Thèse Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N.Y. 1962

- (39) BEVAN D.J.N., SHELTON J.P. et ANDERSON J.S., J. Chem. Soc. 1948, 1728
- (40) ANDERSON J.S., Disc. Faraday Soc., 1948, 4, 163
- (41) VAN HOUTEN S., Phys. Chem. Solids 1960, 17, 7
 GOSSSEL R., Z. Elektroch. Ber. Bunsen Ges. 1961, 65, 98
- (42) KUCHYNKA K. et KLIER F., Coll. Czechos. Chem. 1963, 28, 148
- (43) DELL R.M. et STONE F.S., Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 501
- (44) HABER J., STONE F.S., Trans. Faraday Soc. 1963, 59, 192
- (45) ENGEL H.J. et HAUFTE K., Z. Elektroch. 1953, 773
- (46) GRAY T.J. et DARBY P.W., J. Phys. Chem. 1956, 60, 201, 209
- (47) BEVAN D.J.N. et ANDERSON J.S., Disc. Faraday Soc. 1950, 8, 238
- (48) WINTER E.R.S., Disc. Faraday Soc. 1959, 28, 184
- (49) BORESKOV. G.K., Adv. in Catalysis 1963, XV, 304
- (50) WINTER E.R.S., J. Chem. Soc. 1955, 3830
- (51) GRAVELLE P. Ch. et TEICHNER S.J., J. Chim. Phys. 1964, 61, 527
 ELSHOBAKEY G. GRAVELLE P. Ch. et TEICHNER S.J., 90e Congrès Nation. des Sociétés
 savantes Nice 1965 (sous presse)
 EL SHOBAKEY G., GRAVELLE P. Ch. et TEICHNER S.J., Colloque International CNRS
 Marseille 1965 (sous presse)
- (52) BORESKOV G.K., Adv. in Catalysis 1963, XV, p 294

TABLE DES MATIERES

pages

<u>Introduction</u>	1
 <u>Chapitre I : Interprétation mathématique de la cinétique de la réaction</u> d'échange isotopique de l'oxygène gazeux avec les ions oxygène de NiO	
I. Généralités sur la réaction d'échange.....	4
II. Ordre de la réaction d'échange.....	4
III. Etude qualitative de la réaction d'échange.....	6
IV. La vitesse mesurée est celle de la réaction d'échange.....	7
V. La vitesse mesurée est celle du transfert électronique entre ad- sorbant et adsorbat.....	10
VI. La vitesse mesurée est celle de la désorption de l'oxygène.....	11
VII. La vitesse mesurée est celle de la dissociation de l'oxygène.....	12
VIII. La vitesse mesurée est celle de l'adsorption de l'oxygène.....	12
IX. Résumé des relations mathématiques.....	13
 <u>Chapitre II : Appareillage et techniques expérimentales</u>	
I. Appareillage.....	14
- Dispositif d'obtention du vide	
- Dispositif de préparation et de stockage de l'oxygène	
- Enceinte réactionnelle	
- Dispositif de récupération des phases adsorbées : trompe à chute	
II. Matières premières.....	15
- Oxyde de nickel	
- Oxygène	
III. Techniques expérimentales.....	17
- Introduction du gaz dans le réacteur	
- Spectrométrie de masse	
 <u>Chapitre III : Etude expérimentale de la réaction d'échange isotopique de</u> l'oxygène gazeux avec les ions oxygène de NiO	
I. Expériences préliminaires.....	20
II. Cinétique de la réaction d'échange à 250°C.....	21
III. Influence de la température sur la réaction. Energies d'activation.	23

IV. Seuil de sensibilité de la réaction d'échange.....	25
V. Etude des phases adsorbées.....	27

Chapitre IV :

A. <u>Discussion des résultats expérimentaux</u>	28
I. Calcul théorique du nombre d'ions oxygène superficiels de NiO	
II. Influence de la pression d'oxygène sur k_o et n_s	
III. Influence de la température sur n_s . Energie d'activation	
IV. Conclusion	
B. <u>Mécanisme de la réaction d'échange</u>	34

<u>Conclusions générales</u>	39
------------------------------------	----

<u>Bibliographie</u>	41
----------------------------	----

<u>Table des matières</u>	44
---------------------------------	----

Vu :
Les membres du Jury,

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. M. PRETTRE : Président

J. BRACONNIER

S. TEICHNER	Examineurs
Y. TRAMBOUZE	
J. RAVOIRE	

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 15 Février 1966
LE RECTEUR,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS

